



Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert

Manh Dat Nguyen

► To cite this version:

Manh Dat Nguyen. Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert. Matériaux. Ecole nationale des ponts et chaussées - ENPC PARIS / MARNE LA VALLEE, 2009. Français. NNT : 2009ENPC0915 . pastel-00575355

HAL Id: pastel-00575355

<https://pastel.hal.science/pastel-00575355>

Submitted on 10 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Matériaux et Structures

par

Manh Dat NGUYEN

Sujet de thèse :

**Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation
des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage
Etude de la dégradation des propriétés de transfert**

Soutenue publiquement le 18 décembre 2009 devant le Jury composé de :

Rapporteurs	M. Alain SELLIER	(LMDC Toulouse)
	M. Nicolas BURLION	(Laboratoire de Mécanique de Lille)
Examineurs	M. Abdelhafid KHELIDJ	(GeM Saint Nazaire)
	M. Mickaël THIERY	(LCPC Paris)
	Mme. Laetitia D'ALOIA	(CETU Bron)
Directeur de thèse	M. Pierre ROSSI	(LCPC Paris)
Invité	M. Fabien BARBERON	(P.I.M Bouygues TP)

En mémoire de mes grands-parents,

À mes parents, à ma petite-sœur,

À N.H.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à la division Bétons et Composites Cimentaires (BCC) du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). Il n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide d'innombrables personnes à qui je souhaite exprimer ma reconnaissance.

Je voudrais en tout premier lieu adresser ma gratitude à mon conseiller d'études, Monsieur Mickaël Thiéry, qui m'a dirigé tout au long de ces trois années. J'ai eu la chance de travailler au côté d'un chercheur très compétent, avec beaucoup de passion pour la recherche et de disponibilité. Il a su me transmettre la capacité à surmonter les difficultés dans la recherche et à rédiger des documents scientifiques de qualité. Sans lui, ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Monsieur Pierre Rossi, qui m'a donné l'opportunité de réaliser ma thèse de doctorat au sein du laboratoire qu'il dirige. Il a su apporter un regard critique et superviser mes travaux. Ses connaissances du matériau béton et son sens pratique m'ont été profitables.

Je présente au Professeur Abdelhafid Khelidj mes respectueux remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Mes plus vives gratitudee sont adressées aux Professeurs Alain Sellier et Nicolas Burlion pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire ainsi que pour la richesse de leurs critiques constructives. Je remercie vivement Madame Lætitia D'Aloia et Monsieur Fabien Barberon qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et d'être membres du jury.

Je pense aussi à Madame Véronique Baroghel-Bouny qui m'a accordé son temps pour participer à mon comité de suivi de thèse. Ses conseils avisés par rapport à l'orientation de cette thèse m'ont été très précieux.

La partie expérimentale n'aurait pas été possible sans l'aide d'un travail d'équipe. J'ai pour cela pleinement profité de l'efficacité de l'équipe « durabiliste » de la division BCC. Merci à Ludovic Routhe et Jean Lett qui m'ont formé sur les essais gammadensimétrie et porosimétrie par intrusion de mercure. Merci à Patrick Belin et Jean-François Bouteloup d'être toujours présents et de ne jamais hésiter à donner un coup de main.

À ces remerciements, je souhaite associer Gérard Platret et Béatrice Duchesne de la division Physico-Chimie des Matériaux du LCPC pour leur aide inconditionnelle concernant l'analyse thermogravimétrique. Merci à Alain Drouet du Service de la Documentation, pour son aide indispensable lors de ma recherche bibliographique.

Je remercie l'équipe de la Direction de la Recherche de l'École des Ponts, surtout Marine Daniel et Claude Tu qui m'ont accompagné et soutenu depuis le D.E.A. Un grand merci à Marie-Dominique Pujol qui m'a épaulé lors de l'épreuve du Nouveau Chapitre de la Thèse.

J'aimerais remercier sincèrement tout le personnel de la division BCC pour leur aide, l'ambiance de travail et les moments de convivialité pendant les pauses de café. Merci à Guillaume, Stefano, Claude, Fabrice, Jean-Louis, Sandrine, Patricia, Nicolas, Assia et Thao pour leur gentillesse et leurs encouragements continus.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement les stagiaires, Xiaomeng et Jonathan, qui ont contribué activement à ce travail.

Je n'oublie pas non plus les amis qui ont partagé avec moi le bureau pendant les années de doctorat. Merci à Lætitia, Nanthilde et Oumaya pour leurs conseils et soutien quotidien.

Merci à tous ceux qui ont pu venir à ma soutenance malgré la « tempête de neige » et la grève des cheminots, en particulier Jean-Marc, Laurent et Amel.

Je remercie profondément tous les amis qui m'ont soutenu pendant cette longue épreuve de thèse, notamment Thanh Kien, Dang Huy, Patrick, Marie, et Cong Chen qui ont su partager avec moi la vie et les moments difficiles. Merci à Nassima pour sa gentillesse, sa patience et son soutien éternel.

J'exprime enfin toutes mes reconnaissances à mes parents qui m'ont donné la vie, la chance d'apprendre, l'envie et la persévérance d'avancer jusqu'au bout. Merci pour leur amour, leur encouragement, leur soutien permanent, malgré la distance, le long des années.

Résumé

La durabilité des structures en béton armé est souvent conditionnée par la diffusion d'espèces chimiques au travers de la couche d'enrobage dont la qualité peut être remise en cause en raison d'une dessiccation trop précoce à l'issue du décoffrage. Cette recherche a pour objectif d'étudier les phénomènes en jeu et de proposer une modélisation des couplages entre l'hydratation et les transferts hydriques au sein des matériaux cimentaires.

En premier lieu est développé un modèle semi-analytique décrivant l'hydratation de matériaux à base de CEM I (avec ou sans incorporation de cendres volantes). Le modèle est juste suffisant pour être couplé avec les transferts d'humidité. Il permet de décrire l'évolution au cours du temps de la teneur en eau, de la porosité, de la température et de la quantité d'hydrates produits (C-S-H, CH, etc.) qui sont des données d'entrée primordiales de la plupart des modèles de durabilité. Une campagne d'analyses thermogravimétriques, ainsi que de porosimétrie accessible à l'eau et par intrusion de mercure, est réalisée sur 3 pâtes de ciment de différents rapports E/C et sur plusieurs mortiers incorporant des cendres volantes. Les changements microstructuraux sont suivis au cours de l'hydratation et l'effet de l'activité pouzzolanique sur la structuration est mis en évidence. Les résultats de cette campagne, ainsi que certains tirés de la littérature scientifique, servent à la validation du modèle d'hydratation développé.

En deuxième lieu, une modélisation simplifiée des transferts hydriques est mise en œuvre. Ce modèle est utilisé pour identifier la perméabilité à l'eau liquide par analyse inverse des cinétiques expérimentales de séchage obtenues sur une large gamme de pâtes de ciment. L'évolution de cette perméabilité au cours de l'hydratation est estimée en utilisant différents modèles de la littérature afin de proposer une loi qui relie la perméabilité du matériau à son degré d'hydratation.

En dernier lieu, une modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation est présentée. Le modèle a pour originalité de faire appel à une description détaillée de l'évolution, au cours de la maturation du matériau, de la porosité, des paramètres de transfert (perméabilité) et de la courbe de pression capillaire en désorption. La compétition entre le transport d'eau vers l'extérieur et la consommation d'eau interne par les réactions chimiques est modélisée. Le ralentissement de la cinétique d'hydratation par l'abaissement de l'humidité relative régnant dans les pores est pris en compte. Une campagne expérimentale de dessiccation précoce fournit des suivis de masse, ainsi que des profils hydriques, de porosité et de degré d'hydratation, qui sont analysés afin de mettre en évidence la dégradation des propriétés de durabilité au niveau de l'enrobage et de valider la modélisation proposée.

MOTS CLÉS : matériaux cimentaires, cendres volantes, durabilité, microstructure, modélisation, hydratation, séchage, gammadensimétrie, porosimétrie par intrusion de mercure, analyse thermogravimétrique, perméabilité.

Abstract

The durability of reinforced concrete structures is controlled by the diffusion of aggressive species through the concrete cover whose quality may be jeopardized due to a premature drying after the formwork removal. The purpose of this research is to study the phenomena which are at stake and to propose a modeling of the couplings between hydration and moisture transfers within the cementitious materials.

Firstly, a semi-analytical model describing the hydration of materials made of CEM I (with or without fly ash) is developed. The model is just sufficient to be coupled with moisture transfers. It makes it possible to describe the time evolution of the liquid water content, the porosity, the temperature and the amount of hydration products (C-S-H, CH, etc.) which are the main input data of most durability models. A experimental campaign, including thermogravimetric analysis, mercury intrusion porosimetry, and measurement of accessible-to-water porosity) is performed on 3 cement pastes with various W/C ratios and on several mortars where fly ashes are incorporated. The changes of microstructure during hydration are followed, as well as the effect of the pozzolanic activity on the porosity and on the pore size distribution. The obtained results, as well as data taken from the scientific literature, are used to validate the developed model of hydration.

Secondly, a simplified modeling of moisture transfers is presented. The model is used to identify the water permeability by inverse analysis of the experimental drying kinetics which are obtained for a large range of cement pastes. The evolution of this permeability *vs.* hydration is also assessed by using models of the literature in order to propose a relation linking the permeability of the material to its hydration degree.

Lastly, a modeling coupling hydration and drying is presented. The model takes into account a comprehensive description of the evolution during hydration of the porosity, the transfer properties (permeability), and the capillary pressure curve for desorption. The coupling between moisture transfers to the environment and the internal consumption of water by the chemical reactions is modeled. The slowing down of the hydration kinetics due to the decrease in relative humidity prevailing in the pores is described. An experimental testing, which is performed on materials submitted to premature drying, provides drying kinetics, and profiles of water content, porosity and hydration degree. These data are analyzed to highlight the degradation of the durability properties of the material in the concrete cover layer, and to validate the proposed modeling.

KEY WORDS : cementitious materials, fly ashes, durability, microstructure, modeling, hydration, drying, gammadensimetry, mercury intrusion porosimetry, thermogravimetric analysis, permeability.

Table des matières

Résumé	v
Abstract	vi
Liste des figures	xix
Liste des tableaux	xxi
Introduction générale	1
I Hydratation des matériaux cimentaires	5
1 Rappels bibliographiques	7
1.1 Introduction	7
1.2 Mécanisme chimique d'hydratation	8
1.2.1 Hydratation des différentes phases du clinker	8
1.2.2 Hydratation du ciment Portland ordinaire (CEM I)	12
1.3 Propriétés des principaux produits d'hydratation	16
1.3.1 Silicate de calcium hydraté (C-S-H)	16
1.3.2 Hydroxide de calcium (CH)	21
1.3.3 Ettringite (AFt)	22
1.4 Le degré d'hydratation	23
1.4.1 Définition	23
1.4.2 Techniques de quantification du degré d'hydratation	23
1.5 Structuration du matériau	27
1.5.1 Les différentes phases de structuration de la matrice cimentaire	27
1.5.2 Description de la microstructure de la pâte de ciment durcie	29
1.5.3 Paramètres microstructuraux (indicateurs de durabilité)	31
1.6 Facteurs influençant le processus d'hydratation	31
1.6.1 Composition chimique du clinker	31
1.6.2 Finesse du ciment	31
1.6.3 Influence de la température	32
1.6.4 Rapport E/C initial	33
1.6.5 Humidité relative interne	35
1.6.6 Conditions de cure	35
1.7 Utilisation d'ajouts minéraux	36

1.7.1	Cendres volantes de classe F	37
1.7.2	Activité des cendres volantes	38
1.7.3	Impact de l'activité pouzzolanique sur la microstructure	41
1.8	Conclusion	42
2	Hydratation du ciment : aspects expérimentaux	45
2.1	Introduction	45
2.2	Présentation de la campagne expérimentale d'hydratation	45
2.2.1	Données d'entrée : matériaux étudiés et formulation	45
2.2.2	Confection des éprouvettes	46
2.2.3	Prétraitement des éprouvettes	49
2.3	Mesures réalisées sur les pâtes de ciment	49
2.3.1	Mesure du degré d'hydratation par analyse thermique	49
2.3.2	Suivi de l'évolution de la microstructure du matériau	53
2.4	Mesures réalisées sur les formules de mortier contenant des cendres volantes . . .	62
2.4.1	Résistance en compression	62
2.4.2	Porosité par intrusion de mercure et porosité accessible à l'eau	63
2.5	Conclusion	67
3	Hydratation du ciment : modélisation	69
3.1	Introduction	69
3.2	État de l'art sur des modèles d'hydratation	70
3.2.1	Modèles analytiques	70
3.2.2	Modèles semi-analytiques	74
3.2.3	Modèles thermodynamiques	75
3.2.4	Modèles associés au développement de la microstructure	75
3.2.5	Discussion sur le choix du modèle d'hydratation	80
3.3	Proposition d'une modélisation	81
3.3.1	Réactions d'hydratation et produits d'hydratation	81
3.3.2	Modélisation de la cinétique d'hydratation	82
3.3.3	Modélisation de la cinétique de l'activité pouzzolanique	90
3.4	Résultats numériques - Validation du modèle d'hydratation	92
3.4.1	Données d'entrée du modèle : caractéristiques générales du mélange frais	92
3.4.2	Calibration des cinétiques d'hydratation	93
3.4.3	Données de sortie du modèle	96
3.5	Conclusion	114
II	Transferts hydriques à travers les matériaux cimentaires : Application au cas du séchage	117
4	Séchage des matériaux cimentaires : analyse et modélisation	119
4.1	Introduction	119
4.2	Rappels bibliographiques	120
4.2.1	Modes de transport de l'humidité dans les matériaux cimentaires	120

4.2.2	Déformation de la matrice cimentaire lors du séchage - Influence de la fissuration induite sur les paramètres de transfert	121
4.2.3	État de l'art sur les modèles de transferts hydriques	124
4.3	Modélisation isotherme du transport d'humidité dans les milieux poreux	125
4.3.1	Description du milieu multi-phasique	125
4.3.2	Équation de conservation de la masse	126
4.3.3	Équations de transport	126
4.3.4	Lois de comportement	127
4.3.5	Conditions initiales et conditions aux limites du séchage	135
4.3.6	Modélisation simplifiée du séchage	136
4.4	Présentation et exploitation des résultats expérimentaux et numériques	137
4.4.1	Expérience de dessiccation sur pâtes de ciment : protocole expérimental .	137
4.4.2	Données de sortie et validation des modèles	138
4.5	Conclusion	146
 III Couplages entre hydratation et séchage		149
 5 Campagne expérimentale portant sur les couplages entre hydratation et dessiccation		151
5.1	Introduction	151
5.2	Protocole expérimental	151
5.2.1	Pâtes de ciment	152
5.2.2	Mortiers avec cendres volantes	152
5.3	Cinétique de perte de masse	153
5.3.1	Pâtes de ciment	153
5.3.2	Mortiers avec cendres volantes	156
5.4	Suivi de l'évolution des profils hydriques et détermination des profils de porosité par gammadensimétrie	161
5.4.1	Principe de mesure par gammadensimétrie	161
5.4.2	Suivi des profils hydriques du matériau à l'issue du décoffrage	162
5.5	Dosage de la portlandite et détermination des profils du degré d'hydratation par ATG	166
5.5.1	Méthodes de calcul du degré d'hydratation	166
5.5.2	Profils du degré d'hydratation	168
5.6	Profils de porosité	169
5.6.1	Éprouvettes soumises à une dessiccation après différentes durées de cure .	169
5.6.2	Comparaison entre les profils déterminés par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure	171
5.7	Profils de distribution poreuse sur pâtes de ciment	174
5.8	Conclusion	176
 6 Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation		179
6.1	Introduction	179
6.2	État de l'art des modèles couplant hydratation et dessiccation	180

6.3	Description du problème et mise en équation du couplage entre chimie et transport - Cas des pâtes de ciment	181
6.3.1	Description de l'évolution de la courbe de désorption au cours de l'hydratation	182
6.3.2	Prise en compte de la consommation d'eau	189
6.3.3	Effet de la température	191
6.4	Modélisation des couplages entre chimie et transport - cas des mortiers contenant des cendres volantes	191
6.4.1	Couplage entre hydratation et réactions pouzzolaniques	192
6.4.2	Couplages entre chimie et transport	192
6.5	Méthode de résolution numérique	193
6.6	Résultats numériques et validation du modèle	194
6.6.1	Cinétiques de séchage et profils hydriques	194
6.6.2	Profils du degré d'hydratation	199
6.6.3	Profils de porosité	201
6.6.4	Etude de sensibilité	202
6.6.5	Exemple d'application du modèle dans le cas d'un béton	204
6.7	Conclusion	206
Conclusion générale et perspectives		209
A Détermination indirecte de la perméabilité intrinsèque		227
A.1	Méthode de Katz-Thompson II	227
A.2	Méthode de Aït-Mokhtar	228
B Modèle de Mualem (la perméabilité relative à l'eau liquide)		231
B.1	Théorie	231
B.2	Mise en œuvre numérique	233
C Méthode de résolution numérique		235

Table des figures

1.1	Composition du grain de clinker de ciment Portland	8
1.2	Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment ordinaire à température ambiante. (a) consommation des phases du clinker, (b) formation des hydrates [144].	13
1.3	Schéma d'évolution de la chaleur dégagée pendant l'hydratation du ciment [84].	14
1.4	Image obtenue au MEB des hydrates d'une pâte de ciment durcie [166].	16
1.5	Représentation de la microstructure du gel de C-S-H selon le modèle de Feldman et Sereda [75].	17
1.6	Structure des interfeuilles de C-S-H [160].	18
1.7	Schéma d'un grain de ciment s'hydratant.	19
1.8	Représentation schématique des C-S-H LD et C-S-H HD, d'après Jennings [91] .	19
1.9	Morphologie des cristaux de CH, des paquets de C-S-H et des aiguilles de l'et- tringite. Observation au MEB [174].	22
1.10	Formation et croissance des hydrates d'une pâte de ciment [111].	28
1.11	Représentation schématique des pores dans une pâte de ciment selon le modèle de Jennings (cf. tableau 1.3).	30
1.12	Influence de la finesse du ciment sur l'hydratation à 20 °C pour $E/C = 0,50$ [30].	32
1.13	Relation entre le rapport E/C et le degré d'hydratation pour lequel le réseau capillaire devient discontinu [164].	34
1.14	Interconnexion du réseau des pores capillaires des pâtes de C_3S , modèle basé sur la théorie de la percolation [28].	35
1.15	Influence de l'humidité relative sur la cinétique d'hydratation.	36
1.16	Hydratation d'une pâte où 20 % du ciment est remplacé par des cendres volantes [148].	40
2.1	Profils gammadensimétriques de densité mesurés après 24 heures de cure sur trois formules de mortier.	48
2.2	Fabrication des éprouvettes de pâtes de ciment dans des moules P.V.C. en rotation.	48
2.3	Exemple de courbes d'analyse thermique obtenues sur la pâte de ciment CN à 1 jour d'hydratation.	51
2.4	Comparaison entre les trois méthodes permettant de déterminer le degré d'hy- dratation (eau chimiquement liée par ATG, CH comme traceur et PAF) d'une pâte de ciment CN à base de CEM I Le Teil ($\gamma_0 = 0,3$).	53
2.5	Degré d'hydratation, déterminé par la mesure de la perte au feu, en fonction du temps et du rapport E/C , pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil.	54
2.6	Suivi de la porosité accessible à l'eau au cours du processus d'hydratation pour les pâtes CO, CN, et CP.	55

2.7	Courbes de volume de mercure cumulé introduit pour la pâte CN à différents âges d'hydratation.	57
2.8	Suivi des porosités accessibles à l'eau et au mercure pour les pâtes CO, CN, CP au cours de l'hydratation (la porosité ϕ_E correspond à une porosité corrigée de l'hydratation ayant lieu pendant l'étape de saturation sous vide).	57
2.9	Résultats de distribution poreuse mesurée par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment CO, CN et CP de 1 jour à 9 jours d'hydratation.	59
2.10	Résultats de distribution poreuse mesurée par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment CO, CN et CP de 16 jours à 200 jours d'hydratation.	60
2.11	Suivi de la taille des modes poreux au cours du processus d'hydratation pour les trois pâtes de ciment CO, CN et CP.	61
2.12	Evolution de la répartition des modes poreux en fonction de la durée de cure. Mesures par porosimétrie par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil CO, CN et CP.	62
2.13	Evolution de la résistance en compression en fonction de l'âge pour les mortiers $E/C = 0,4$ avec différents taux de remplacement du ciment. Moyenne sur 3 éprouvettes.	63
2.14	Évolution de la porosité par intrusion de mercure des mortiers pour différents taux de remplacement du ciment et du sable par des cendres volantes. Moyenne sur 3 échantillons.	64
2.15	Modes poreux déterminés par intrusion de mercure pratiquée sur les formules de mortier $CV(C) = 0,4$ pour différentes échéances d'hydratation.	64
2.16	Suivi de la taille du mode poral 1 au cours du processus d'hydratation pour les formules de mortier ($E_0/C = 0,4$) présentant une substitution des cendres volantes au ciment.	65
2.17	Porosité accessible à l'eau des éprouvettes $CV(S)$, $E/C = 0,4$ et $0,5$ pour différents taux de remplacement du sable par des cendres volantes.	66
2.18	Evolution de la répartition des modes poreux en fonction de la durée de cure. Mesures par porosimétrie par intrusion de mercure sur les mortiers avec ($CV(S)=0,15$) et sans cendres volantes.	66
3.1	Schéma d'un grain de ciment s'hydratant selon le modèle HYMOSTRUC [49].	77
3.2	Image bi-dimensionnelle du modèle CEMHYD3D : les grains de ciment anhydres sont présentés par des sphères grises, la pâte de ciment est en blanc et les pores sont en noir. Les porosités sont : (a) 27,3 % et (b) 22,4 % [27].	77
3.3	Simulation numérique de la nucléation-croissance des C-S-H sur la surface des grains de C_3S , modèle de Dijon [83].	79
3.4	Calibration des cinétiques d'hydratation des phases du clinker.	94
3.5	Quantification des phases du clinker non-hydratées. Comparaison entre simulations numériques et données expérimentales dans le cas du ciment utilisé par Lothenbach et Winnefeld [113].	95
3.6	Calcul du temps de consommation du gypse (conditions isothermes) pour les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP.	97
3.7	Consommation de l'eau au cours de l'hydratation pour les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP. Positionnement des temps caractéristique de consommation du gypse, de l'ettringite et de l'eau (conditions isothermes).	99

3.8	Teneur en CH, C-S-H, ettringite et AFm en fonction du temps. Pâtes de ciment à base de CEM I du Teil CH, CO, CN, CP (conditions isothermes).	100
3.9	Contenus molaires en CH et C-S-H des pâtes de ciment CH, CO, CN, CP. Calculs pour un temps d'hydratation quasi-infini (conditions isothermes).	101
3.10	Rapport entre la masse de C-S-H LD et la masse totale de C-S-H selon le modèle de Tennis et Jennings [178] pour les pâtes CH, CO, CN et CP.	102
3.11	Évolution de la teneur en C-S-H LD et C-S-H HD en fonction du temps (pâtes de ciment CH, CO, CN et CP. Pour distinguer les C-S-H LD et HD, l'équation (3.72) est utilisée.	102
3.12	Teneur en portlandite (par unité de masse de ciment) en fonction du degré d'hydratation. Pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil. Comparaison avec les résultats de Mounanga <i>et al.</i> [130]. Simulations et mesures sous conditions isothermes.	103
3.13	Variation du rapport C/S en fonction du rapport E/C mesurée sur les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP à l'âge de 2 ans par Chaussadent <i>et al.</i> [57]. Comparaison avec les simulations numériques obtenues avec le présent modèle d'hydratation.	104
3.14	Teneur en portlandite en fonction du rapport E/C . Pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil à l'âge de 2 ans. Confrontation entre les mesures expérimentales [179] et les simulations numériques à C/S variable et à C/S constant = 1,7.	104
3.15	Retrait chimique en fonction du degré d'hydratation. Pâtes de ciment de E/C = 0,3, 0,35 et 0,45 (ciment CEM I Le Teil). Comparaison avec les résultats de Mounanga <i>et al.</i> [130].	105
3.16	Evolution de la porosité en fonction du temps pour les pâtes de ciment CO, CN et CP. Comparaison des calculs avec les valeurs de porosité accessible à l'eau (conditions isothermes). (cf. paragraphe 2.3.2).	107
3.17	Evolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation pour les pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil CO, CN et CP. Comparaison avec les valeurs de porosité accessible à l'eau (conditions isothermes).	107
3.18	Évolution de la température en fonction du temps. Mortiers à base de CEM I de Gaurain. Comparaison des résultats de calcul avec les suivis expérimentaux de D'Aloia [66]. Deux températures initiales : 20 et 37 °C.	109
3.19	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps (3.19(a)). Evolution de la teneur en portlandite en fonction du temps. Cas de formule de mortier sans cendres volantes et de mortiers avec ajout de cendres volantes en remplacement du sable (3.19(b)).	111
3.20	Simulation de l'évolution du degré d'hydratation des pâtes de ciment sans cendres volantes pour différents rapports E/C et confrontation avec les résultats expérimentaux de Lam <i>et al.</i> [106].	113
3.21	Consommation de la portlandite dans le cas du remplacement du ciment par des cendres volantes. Données expérimentales extraites de [106].	114
4.1	Mécanisme de transfert hydrique par diffusion de type Knudsen 4.1(a) et par diffusion surfacique 4.1(b), d'après [23, 196].	121
4.2	Effet structural du retrait de dessiccation induit par un séchage [122].	122

4.3	Ouverture typique des microfissures induites par la dessiccation. Observation au MEB sur des mortiers de rapport $E/C = 0,5$ séchés à $HR = 15\%$ [42].	123
4.4	Degré de saturation <i>vs.</i> humidité relative en désorption pour les pâtes de ciment étudiées. Valeurs expérimentales tirées de [14] et résultats de calibration.	130
4.5	(a) Perméabilité relative à l'eau liquide en adsorption (courbe pointillée) et en désorption (courbe continue). (b) Perméabilité relative à l'eau liquide en désorption, calculée à partir du modèle analytique de Mualem-van Genuchten (cf. équation 4.19) en calant m sur les données en désorption (courbe mixte trait-point) et à partir du modèle numérique de Mualem (courbe continue).	132
4.6	Perméabilité relative au gaz. Valeurs expérimentales obtenues par Villain <i>et al.</i> [188] et estimations numériques obtenues à partir de différents modèles.	134
4.7	Coefficient de diffusion effectif (équation 4.10). Données expérimentales obtenues sur des mortiers (tirées de Papadakis [150]) et simulations obtenues à partir de l'équation (4.21) avec les paramètres proposés par Thiery [180].	134
4.8	Photographie des éprouvettes de pâte de ciment qui sont fabriquées dans les bouteilles en rotation et ensuite sciées en deux parties.	138
4.9	Profils de pression totale de gaz à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de pâte de ciment CO.	139
4.10	Comparaison entre les cinétiques expérimentales de séchage des pâtes de ciment CO à $HR = 53,5\%$ (carrés) et $63,2\%$ (ronds) et celles obtenues par le modèle simplifié et par le modèle complet.	140
4.11	Comparaison entre les cinétiques de séchage (mesurées et simulées) pour les pâtes de ciment CO, CN et CP. Séchage à $HR = 53,5\%$	142
4.12	L'évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction de la porosité accessible à l'eau pour les pâtes de ciment CO (bleu), CN (rouge) et CP (noir). Comparaison entre les résultats déterminés par la méthode Katz-Thompson II (carrés et courbes de tendance en ligne continue) et les équations analytiques de van Genuchten (ligne tirets) et celles de Meschke et Grasberger (ligne mixte tirets-points).	145
4.13	Evolution de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide en fonction du degré d'hydratation.	146
5.1	Cinétiques de perte de masse des pâtes de ciment pour différentes durées de cure.	153
5.2	Détermination des paramètres a et b . Pâte de ciment CN pour différentes durées de cure.	155
5.3	Variation des paramètres a et b en fonction de la durée de cure. Pâtes de ciment CO, CN et CP.	155
5.4	Cinétiques de perte de masse des mortiers (référence $E/C = 0,4$) exposés au séchage après 24 heures de cure endogène ($HR = 50 \pm 5\%$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$). Différents taux de remplacement du ciment et du sable par des cendres volantes	157
5.5	Cinétiques de perte de masse des mortiers exposés à $HR = 50 \pm 5\%$ pour différentes durées de cure (E/C de référence 0,4). Remplacement du ciment (a) et du sable (b) par des cendres volantes.	158
5.6	Variation des coefficients asymptotiques a et b . Mortier sans cendres volantes comparés aux mortiers pour lesquels la cendre volante remplace le ciment ou le sable. Rapport E/C de référence égal à 0,4.	159

5.7	Variation des coefficients asymptotiques a et b en fonction de la durée de cure. Cas des deux rapports E/C de référence : 0,4 et 0,5.	160
5.8	Suivi par gammadensimétrie pendant 200 jours de l'évolution des profils hydriques. Pâte de ciment CP soumise à une dessiccation précoce après 24 heures de cure endogène.	163
5.9	Évolution de la teneur en eau en chaque point de la pâte de ciment CP, curée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation pendant 200 jours.	164
5.10	Comparaison des cinétiques de perte de masse de la pâte de ciment CP. Suivi par gammadensimétrie et par pesée.	165
5.11	Suivi par gammadensimétrie les profils hydriques des pâtes de ciment CO, CN et CP soumises à une dessiccation précoce après 24 heures de cure. Étude d'échéances de séchage jusqu'à 14 jours.	165
5.12	Suivi par gammadensimétrie les profils hydriques des pâtes de ciment CN soumises à une dessiccation précoce après 12 heures et 24 heures de cure endogène.	166
5.13	Diagramme DTG entre la tranche à cœur et celle en surface de la pâte de ciment CN, exposée à une dessiccation précoce pendant 14 jours.	167
5.14	Profil du degré d'hydratation de la pâte CO obtenu après 24 heures de cure et 200 jours de dessiccation précoce. Détermination à partir de deux méthodes (ATG) : quantification de l'eau chimiquement liée et mesure de la teneur en CH.	168
5.15	Profil du degré d'hydratation de la pâte CN obtenu après 24 heures de cure et 14 jours de dessiccation précoce.	169
5.16	Profil du degré d'hydratation de la pâte CP obtenu après 24 heures de cure et 28 jours de dessiccation précoce.	170
5.17	Profils de porosité des pâtes CO, CN et CP, curées pendant 1 jour ou 30 jours et mises au séchage pendant 200 jours.	170
5.18	Profil de porosité de la pâte CO, obtenu après 24 heures de cure et 200 jours de dessiccation précoce (détermination par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure).	172
5.19	Profils de porosité de la pâte CN, obtenus après 24 heures de cure et 14 jours de dessiccation précoce (détermination par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure).	172
5.20	Profils de porosité de la pâte CP, obtenus après 24 heures de cure et 28 jours de dessiccation précoce (détermination par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure).	173
5.21	Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment CO curée pendant 24 heures et soumises à une dessiccation précoce pendant 200 jours (a). Comparaison avec une éprouvette hydratée sous conditions endogène du même âge (b).	174
5.22	Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment CN curée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation précoce pendant 14 jours (a). Evolution des modes poreux en fonction de la profondeur des tranches (b).	175

5.23	Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment CP curée pendant 24 heures et soumises à une dessiccation précoce pendant 28 jours (a). Evolution des modes poreux en fonction de la profondeur des tranches (b).	176
6.1	Teneur en C-S-H en fonction du degré d'hydratation : par unité de volume du matériau (à gauche) et par unité de masse de ciment (à droite). Pâtes de ciment CH, CO, CN et CP.	184
6.2	Relation entre la teneur en eau (à gauche) et la teneur en eau normalisée (à droite) et l'humidité relative en désorption. Résultats expérimentaux de Baroghel-Bouny [14]	185
6.3	Courbes de désorption (w^* , HR). Comparaison entre les résultats numériques (traits) et expérimentaux (symboles) obtenus sur les pâtes de ciment CH _{fs} , CO, CN et CP.	186
6.4	Comparaison entre les résultats numériques (traits) et expérimentaux (symboles) portant sur la pression capillaire des pâtes de ciment en fonction du taux de saturation (en désorption).	187
6.5	Isothermes de désorption à différents âges. Pâtes de ciments CO, CN et CP. Comparaison avec les mesures de Baroghel-Bouny [14] obtenues sur matériaux durcis.	188
6.6	Évolution de la perméabilité relative à différents âges. Pâtes de ciment CO, CN et CP.	189
6.7	Cinétique de perte de masse des pâtes de ciment CO, CN et CP soumises à une dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$) après 24 heures de cure sous conditions endogènes. Mesures expérimentales et simulations numériques.	195
6.8	Profils de variation de la teneur en eau à différentes échéances (a) et cinétique de variation de la teneur en eau pour chaque point du profil depuis la surface séchante (b). Pâte de ciment CO soumise à une dessiccation précoce ($HR = 50 \pm 5 \%$) après 24 heures de conservation endogène. Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par gammadensimétrie.	196
6.9	Évolution des courbes de désorption des mortiers de rapport E/C égal à 0,4. Remplacement du sable par des cendres volantes CV(S)= 0,15 (a) et remplacement du ciment par des cendres volantes CV(C)= 0,3 (b). Comparaison avec la formule sans cendres volantes CV(C)= 0.	197
6.10	Mortiers de $E/C = 0,4$ de référence sans cendres volantes et avec cendres volantes CV(C)= 0,3. Résultats du fittage de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide à partir des cinétiques de séchage sur matériaux durcis (a) et cinétiques de perte de masse des à l'issue d'une cure endogène de 24 heures (b).	198
6.11	Profils du degré d'hydratation des pâtes de ciment CO conservées pendant 24 heures et après différentes échéances de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique.	199
6.12	Profils du degré d'hydratation des pâtes de ciment CN conservées pendant 24 heures et après différentes échéances de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique.	200

6.13	Profils du degré d'hydratation des pâtes de ciment CP conservées pendant 24 heures et après différentes échéances de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique.	200
6.14	Profils de porosité obtenus sur les pâtes de ciment CO, CN et CP curées pendant 24 heures et après 200 jours de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales mesurées par gammadensimétrie.	201
6.15	Pâte de ciment CO curée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation précoce pendant 200 jours. Effet de la variabilité des données d'entrée du modèle sur la perte totale de masse (a) et sur la porosité moyenne (b) de la zone en surface (4 premiers cm).	203
6.16	Influence de différentes durées de cures sur les profils de porosité pour une pâte de ciment CO soumise à une dessiccation précoce à $HR = 50 \%$ pendant 200 jours.	205
6.17	Béton M30CV. Fittage de la perméabilité à l'eau liquide sur matériau très âgé (a) et influence de différentes durées de cure sur les profils de porosité du béton M30CV après 90 jours d'exposition à une humidité relative de 50% (b).	206
A.1	Détermination de r_e et r_h selon la méthode Katz-Thompson II.	228
B.1	Représentation schématique des pores.	231
B.2	Volume des pores remplis d'eau (surface grisée) : en adsorption (à gauche) et en désorption (au centre), après adsorption jusqu'à R_1 et désorption jusqu'à R (à droite).	232
C.1	Discrétisation 1D par méthode des volumes finis.	235

Liste des tableaux

1.1	Composition minéralogique moyenne du ciment Portland de type CEM I.	9
1.2	Propriétés physiques des hydrates de la pâte de ciment mature.	21
1.3	Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon Jennings et Tenny [94].	29
1.4	Effet du E/C sur le remplissage progressif de la porosité capillaire d'une pâte de ciment CEM I [164].	34
1.5	Taille moyenne des cristaux de portlandite en fonction de l'âge et du rapport E/C , pâtes de ciment CEM I du Teil [57]	35
2.1	Composition chimique des ciments CEM I 52,5 Le Teil et Saint Vigor, et des cendres volantes utilisés dans cette étude (exprimée en % massique).	46
2.2	Composition minéralogique potentielle des ciments Portland utilisés (d'après la formule de Bogue [44])	46
2.3	Calcul de la masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de 100 g du ciment CEM I Le Teil et calcul de la masse correspondante de CH produite.	47
2.4	Températures de décomposition des produits d'hydratation, extrait de Mounanga [129].	50
3.1	Paramètres cinétiques (k et n) de l'équation d'Avrami (cas de l'hydratation du C_3S) [158].	71
3.2	Paramètres utilisés dans l'équation de Fujii et Kondo [78] (cas de l'hydratation du C_3S).	73
3.3	Valeurs de l'énergie d'activation des phases du clinker d'après Bernard <i>et al.</i> [36].	87
3.4	Capacités thermiques massiques à 20 °C extrait de Waller [191].	89
3.5	Chaleurs massiques d'hydratation de chaque du clinker [66].	90
3.6	Composition chimique du ciment de Copeland [61], de Lothenbach et Winnefeld [113] et du ciment CEM I Le Teil utilisé dans cette étude.	93
3.7	Calibration des paramètres de cinétique d'hydratation des quatre phases du clinker.	94
3.8	Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée au cours de l'hydratation, selon la stœchiométrie des réactions d'hydratation et selon la cinétique d'hydratation de chaque phase du ciment ($\Gamma_1=z + 3y - 3/y$ et $\Lambda_1=z + 2y - 3/y$ d'après la stœchiométrie des C-S-H : $C_3S_yH_z$).	98
3.9	Calcul de l'évolution des contenus molaires des différents hydrates, selon les stœchiométries des réactions d'hydratation et selon la cinétique d'hydratation de chaque phase du ciment ($\Gamma_2=3y - 3/y$ et $\Lambda_2=2y - 3/y$ d'après la stœchiométrie des $C_3S_yH_z$).	100

3.10	Différences de volume molaire entre les produits d'hydratation et les réactifs ($\Delta \bar{v}_i^r$) et différences de volume molaire entre les produits et les réactifs solides ($\Delta \bar{v}_i^\phi$) (à 20 °C). Extrait de Papadakis <i>et al.</i> [150].	106
3.11	Composition chimique du ciment CEM I de Gaurain [66].	109
3.12	Caractéristiques thermiques de l'essai semi-adiabatique réalisé sur mortier à base de CEM I de Gaurain [66].	109
3.13	Propriétés physico-chimiques du ciment et des cendres volantes utilisés par Papadakis [148].	110
3.14	Formules des mortiers étudiés par Papadakis [148].	111
3.15	Paramètres de la modélisation de l'hydratation avec prise en compte de l'effet pouzzolanique. Cas des mortiers étudiés par Papadakis [148].	112
3.16	Propriétés physico-chimiques du ciment et des cendres volantes utilisés par Lam <i>et al.</i> [106].	113
3.17	Paramètres de la cinétique pouzzolanique. Cas du remplacement du ciment par des cendres volantes [106].	114
4.1	Paramètres de désorption ($T = 23 \pm 0,1$ °C).	129
4.2	Paramètre m dans le cas de l'adsorption (pâtes de ciment CO, CN et CP).	131
4.3	Propriétés des bétons BO et BH [14].	133
4.4	Perméabilités intrinsèques à l'eau liquides des différentes pâtes de ciment CO, CN, CP. Détermination par analyse inverse des cinétiques de séchage à HR = 53,5 %.	141
4.5	Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. Détermination par la méthode analytique de Katz-Thompson II.	143
4.6	Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. Détermination par la méthode analytique de Aït-Mokhtar.	143
4.7	Coefficient de la loi proposée reliant la perméabilité à l'eau liquide au degré d'hydratation pour des pâtes de ciment CO, CN et CP.	146
6.1	Liste des inconnues du problème couplant hydratation et séchage.	194
6.2	Rappel des caractéristiques physico-chimiques des pâtes CO, CN et CP à l'issue d'une conservation endogène de 24 heures.	194
6.3	Caractéristiques physico-chimiques des mortiers CV(C)= 0 et CV(C)= 0,3 à l'issue d'une cure endogène pendant 24 heures.	198
6.4	Caractéristiques du béton M30CV.	205

Principales notations et abréviations

ABRÉVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse thermique différentielle
MEB	Microscopie électronique à balayage
AFM	Microscopie à force atomique
PAF	Perte au feu
QXDA	Analyse quantitative par diffraction des rayons X
RMN	Résonance magnétique nucléaire
C_2S	Silicate bicalcique
C_3S	Silicate tricalcique
C_3A	Aluminate tricalcique
C_4AF	Alumino-ferrite
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
C-S-H LD	Silicate de calcium hydraté de basse densité
C-S-H HD	Silicate de calcium hydraté de haute densité
CH	Portlandite - $Ca(OH)_2$
AFm	Monosulfoaluminate
AFt	Ettringite
I	Phase d'induction
NC	Phase de nucléation et croissance
D	Phase de diffusion
E/C	Rapport massique Eau sur Ciment

INDICES

0	État initial
R	Ayant réagi
C	Ciment
E	Eau
CV	Cendres volantes
l, v, a	Phases liquide, vapeur d'eau et d'air sec

TERMES EN LETTRES GRECQUES

α	Degré d'hydratation (-)
λ	Rapport entre la masse d'eau consommée et la masse de ciment hydraté (-)
ϕ_{air}	Fraction volumique d'air mesurée lors de la gâchée (air occlus) (-)
ϕ_l	Teneur en eau volumique ($m^3.m^{-3}$)
ϕ_E	Porosité accessible à l'eau (-)
ϕ_{Hg}	Porosité mesurée par intrusion de mercure (-)
ϕ_{CSH}	Porosité des C-S-H (-)
ρ_E	Masse volumique de l'eau ($kg.m^{-3}$)
ρ_C	Masse volumique du ciment ($kg.m^{-3}$)
ρ_{CV}	Masse volumique des cendres volantes ($kg.m^{-3}$)
σ_{H_2O}	Tension superficielle de l'eau
σ_{Hg}	Tension superficielle du mercure

LETTRES LATINES

C	Masse de ciment initial pour 1 m^3 de matériau frais ($kg.m^{-3}$)
CV	Masse de cendres volantes initiales pour 1 m^3 de matériau frais ($kg.m^{-3}$)
E	Masse d'eau initiale pour 1 m^3 de matériau frais ($kg.m^{-3}$)
G	Masse de granulats (sable et gravillons) pour 1 m^3 de matériau frais ($kg.m^{-3}$)
t	Temps (s)
n, k	Coefficient de cinétique, utilisé dans l'équation d'Avrami
T	Température (K)
M	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
$\bar{v}$	Volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)
N	Contenu molaire ($mol.m^{-3}$)
q_c	Chaleur massique d'hydratation du ciment ($J.g^{-1}$)
C^{th}	Capacité thermique ($J.K^{-1}$)
E_a	Énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
HR	Humidité relative (-)
k_{rl}	Perméabilité relative à l'eau (-)
k_{rg}	Perméabilité relative au gaz (-)
K_l	Perméabilité « intrinsèque » aux liquides (m^2)
K_g	Perméabilité « intrinsèque » aux gaz (m^2)
p_c	Pression capillaire (Pa)
p_g	Pression de la phase gazeuse (Pa)
p_a	Pression partielle de l'air sec (Pa)
p_v	Pression partielle de la vapeur d'eau (Pa)
p_l	Pression de la phase liquide (Pa)
R	Constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
S_l	Taux de saturation en eau liquide (-)
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif à travers le milieu poreux

Introduction générale

CONTEXTE ET ENJEUX

De nos jours, lors de la conception et de la construction d'une structure en béton, outre les critères de résistances à respecter, les maîtres d'ouvrage sont souvent amenés à inclure dans leur cahier des charges la durée de service souhaitée pour l'ouvrage. À titre d'exemple, le viaduc de Millau est dimensionné pour un service d'un siècle, le tunnel sous la Manche est prévu pour une utilisation normale de 120 ans, etc. Cette durabilité est conditionnée en grande partie par la pénétration d'espèces chimiques dans le réseau poreux du matériau cimentaire, notamment au travers de la couche de béton en surface ce qui joue un rôle protecteur des aciers.

D'une part, la durée de vie des matériaux cimentaires dépend fortement des conditions climatiques auxquelles ils sont exposés. D'autre part, une structure durable suppose aussi le respect des propriétés de la couche de béton d'enrobage et des performances mécaniques répondant aux sollicitations qu'elle va subir pendant sa durée de service.

Or, à la suite du décoffrage, la structuration et le mûrissement des premiers centimètres de béton au voisinage des parois sont fortement influencés par les échanges hydriques avec l'atmosphère. Ces transferts conduisent à des gradients d'humidité importants en surface qui sont à l'origine de déformations de retrait de séchage et de la fissuration. La dessiccation précoce du parement peut aussi induire un défaut d'hydratation qui conduit à une porosité plus élevée vers la surface, ainsi qu'à une microstructure plus grossière, limitant la durabilité des structures en béton armé à cause des attaques d'espèces délétères pour le béton et les aciers (Cl^- , CO_2 , SO_4^{2-} , etc.).

Cette problématique correspond aux interrogations actuelles des industriels quant à la maîtrise de la durée de cure minimale des bétons en fonction de la formulation du matériau et des conditions environnementales. À ce titre, les nouveaux liants à forte teneur en additions minérales (cendres volantes, laitiers, etc.) mûrissent plus lentement que les ciments classiques. Leur utilisation, devenue courante pour des raisons écologiques et économiques, oblige les industriels à revoir à la hausse les durées de cure pour que les propriétés de transfert dans la zone d'enrobage ne soient pas dégradées.

C'est dans un objectif d'optimisation de la durabilité de la zone d'enrobage que s'intègre la présente étude. Plus spécifiquement, on s'intéresse aux désordres causés au béton par les échanges d'humidité avec l'extérieur au niveau du parement, depuis la phase de décoffrage.

OBJECTIFS

Ce travail a pour objectif de proposer une modélisation du phénomène de dessiccation précoce au voisinage des surfaces des matériaux à base de ciment à l'issue du décoffrage. Une campagne expérimentale est menée en laboratoire afin de valider cette modélisation.

Il s'agit d'abord d'appréhender :

- les phénomènes physico-chimiques intervenant lors du processus d'hydratation et de consommation de l'eau libre nécessaire à la structuration du matériau,
- les transferts hydriques dans le matériau.

À partir de ces investigations, le but final est de coupler un modèle chimique décrivant l'hydratation du ciment et le développement de la microstructure (porosité, perméabilité, etc.) avec un modèle de transfert hydrique afin d'obtenir une modélisation des couplages entre l'hydratation et le séchage des matériaux cimentaires. Ce couplage non linéaire pourra être marqué puisque la dessiccation d'eau au niveau du parement limite la quantité d'eau libre nécessaire au mûrissement. De plus, l'élévation de la porosité près de la surface du matériau modifie grandement les propriétés de transfert hydrique (coefficient de diffusion et perméabilité, etc.).

Cette modélisation sera confrontée avec des mesures obtenues sur des échantillons soumis à une dessiccation précoce. Elle devra, en outre, permettre une meilleure compréhension du rôle et de l'importance des différents phénomènes mis en jeu.

Par rapport à de nombreuses recherches en cours portant sur la prédiction de la durée de vie des ouvrages, ce modèle de dessiccation devra constituer un cadre pertinent pour être couplé *in fine* à des modèles de fissuration au jeune âge. Un tel modèle est aussi nécessaire pour la prédiction de l'état de « dégradation » initial du matériau (gradient de porosité, gradient de teneur en hydrates, etc.), considéré comme une donnée d'entrée des modèles de durabilité (carbonatation, pénétration des ions chlorures, etc.). Enfin, il s'agira de disposer d'un outil pour une estimation de la durée de coffrage et/ou de cure à prévoir pour limiter ces risques. Cette estimation est basée sur la formulation du matériau et la nature du ciment (type de ciment, présence d'additions minérales telles que des cendres volantes, etc.), ainsi que sur les conditions d'exposition des parements (humidité relative, température, etc.)

Dans un premier temps, l'étude est menée sur des pâtes de ciment à base de CEM I. Cependant, l'utilisation de ciments purs est une pratique appelée à disparaître progressivement au profit des liants composés qui sont des mélanges contenant du clinker et une ou plusieurs additions minérales. Dans un second temps, l'étude porte donc sur l'incorporation des cendres volantes de classe F dans le béton puisqu'il s'agit d'un des ajouts cimentaires les plus courants sur le marché et dont l'usage est très répandu dans le monde (notamment dans les pays où l'électricité est produite majoritairement à partir de centrales thermiques à charbon).

ORGANISATION GÉNÉRALE DE LA THÈSE

Ce mémoire comporte trois parties : la première est liée à l'étude de l'hydratation des matériaux cimentaires, la seconde est consacrée à la modélisation du séchage des matériaux cimentaires et la dernière partie présente l'étude du couplage entre le transport d'humidité et l'hydratation à l'issue du décoffrage. Ces trois parties sont découpées en six chapitres.

Le chapitre I consiste en une étude bibliographique qui traite essentiellement les aspects chimiques et microstructuraux liés à l'hydratation sous conditions endogènes. Ces connaissances sont fondamentales pour élaborer un modèle couplant l'hydratation avec le séchage. Il s'agit de caractériser correctement l'évolution de la porosité, des propriétés de transfert et notamment la consommation d'eau au cours de l'hydratation.

Le chapitre II est dédié, d'une part, à la présentation des matériaux utilisés dans cette étude (pâtes de ciment et mortiers avec ou sans incorporation des cendres volantes) et, d'autre part, à une campagne expérimentale portant sur l'hydratation sous conditions endogènes. Le but est d'analyser le processus physico-chimique et de fournir les données de sortie pour la validation du modèle d'hydratation.

Le chapitre III présente une modélisation de l'hydratation des matériaux cimentaires avec une prise en compte de l'activité pouzzolanique des cendres volantes. Le modèle d'hydratation est confronté avec les expériences menées dans le cadre de la thèse, ainsi qu'avec les résultats tirés de la littérature scientifique.

Dans le chapitre IV, après un bref état de l'art sur des modèles de transfert d'humidité dans les milieux poreux, une modélisation simplifiée des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires est mise au point. On procède ensuite à une détermination indirecte de la perméabilité à l'eau liquide sur la base d'une analyse inverse des cinétiques expérimentales de séchage obtenues sur des pâtes de ciment. L'évolution de cette perméabilité au cours du processus d'hydratation est également estimée en utilisant des modèles analytiques issus de la littérature [6, 184]. Ce sont des données indispensables pour le modèle couplant hydratation et séchage.

Le chapitre V présente une campagne expérimentale portant sur les couplages entre hydratation et dessiccation de matrices cimentaires contenant du ciment CEM I et des cendres volantes. On commence par une analyse des résultats de perte en masse des éprouvettes soumises à une dessiccation précoce. Ensuite, le travail porte sur les profils hydriques (déterminés par gammadensimétrie) et d'autres gradients résultant de l'interaction entre hydratation et séchage comme des profils de porosité (porosimétrie par intrusion de mercure) et de degré d'hydratation (analyse thermogravimétrique). Le but est de mettre en évidence la vulnérabilité de la surface du matériau soumise à la dessiccation précoce. Ceci résulte en une porosité plus importante associée à un degré d'hydratation plus faible.

Enfin, le chapitre VI est consacré à une modélisation couplant l'hydratation et le séchage. Le modèle a pour principale originalité de faire appel à une description suffisamment détaillée de l'évolution des paramètres de transfert au cours de la maturation du matériau, notamment l'évolution des courbes de désorption. Les sorties du modèle sont confrontées avec les résultats de la campagne expérimentale présentée au chapitre V. On y ajoute une étude de sensibilité du modèle portant sur les incertitudes des paramètres d'entrée.

Pour finir, les conclusions de ce travail sont exposées et des perspectives de recherche complémentaires sont dégagées.

Première partie

Hydratation des matériaux cimentaires

Chapitre 1

Rappels bibliographiques

1.1 Introduction

Bien que le béton soit déjà employé depuis 2000 ans par les Romains, ainsi que par les Grecs, son industrie ne connaît une forte croissance que depuis la découverte du ciment Portland par Louis Vicat en 1817 et le dépôt du brevet de Joseph Apsdin en 1824. Actuellement, plus de deux milliards de tonnes de béton sont produites chaque année dans le monde entier (source Cembureau) et le béton est le premier matériau manufacturé utilisé au monde. Composé d'un mélange de clinker et de gypse finement broyés, le ciment Portland, une fois en présence d'eau, va réagir pour former des produits aux propriétés durcissantes. Les processus qui transforment le ciment Portland en un liant hydraté sont complexes et, malgré l'utilisation largement répandue du béton, l'hydratation du ciment n'est toujours pas complètement connue et fait encore actuellement l'objet de nombreuses recherches.

Ce premier chapitre a pour but de présenter essentiellement les aspects chimiques et microstructuraux liés à l'hydratation dont la compréhension est fondamentale pour toute étude sur le processus d'hydratation des matériaux cimentaires.

Nous commencerons, en premier lieu, par rappeler les mécanismes d'hydratation de chaque phases du clinker, prise indépendamment, puis nous nous focaliserons sur une présentation de l'hydratation du ciment dans son ensemble. En deuxième lieu, nous nous consacrons à la présentation détaillée de la morphologie des hydrates qui constituent la matrice cimentaire (partie solide) dont le gel de C-S-H est le constituant majeur. En troisième lieu, les paramètres principaux permettant de suivre l'avancement d'hydratation, ainsi que les méthodes de mesure associées, seront présentés. En quatrième lieu, nous décrirons l'évolution de la microstructure de la pâte de ciment et, en particulier, des différents modes poreux au cours du processus d'hydratation. En cinquième lieu, les facteurs influençant la cinétique d'hydratation seront présentés. La compréhension du mode d'action de ces facteurs nous permettra de modéliser correctement l'évolution de la porosité et des propriétés de transfert au cours de l'hydratation. Enfin, nous verrons comment l'utilisation d'ajouts minéraux (et surtout des cendres volantes) peut affecter l'hydratation du ciment.

1.2 Mécanisme chimique d'hydratation

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, des réactions chimiques se produisent, on parle d'hydratation. L'avancement de l'hydratation va influencer les caractéristiques finales du matériau, d'où la nécessité de bien connaître ce processus.

1.2.1 Hydratation des différentes phases du clinker

1.2.1.1 Généralités sur les différentes phases du ciment Portland

Un ciment Portland de type CEM I se compose de clinker et de sulphate de calcium (le gypse) dans des proportions voisines de 95 %/5 %. Le clinker étant un produit sortant des fours à ciment par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire et d'argile (suivie d'une trempe), il contient un certain nombre de constituants dont la composition minéralogique varie d'une cimenterie à une autre du fait d'une grande variabilité portant sur la composition de la matière première. Chaque grain de clinker a une nature hétérogène et regroupe différentes phases, comme l'illustre la figure 1.1.

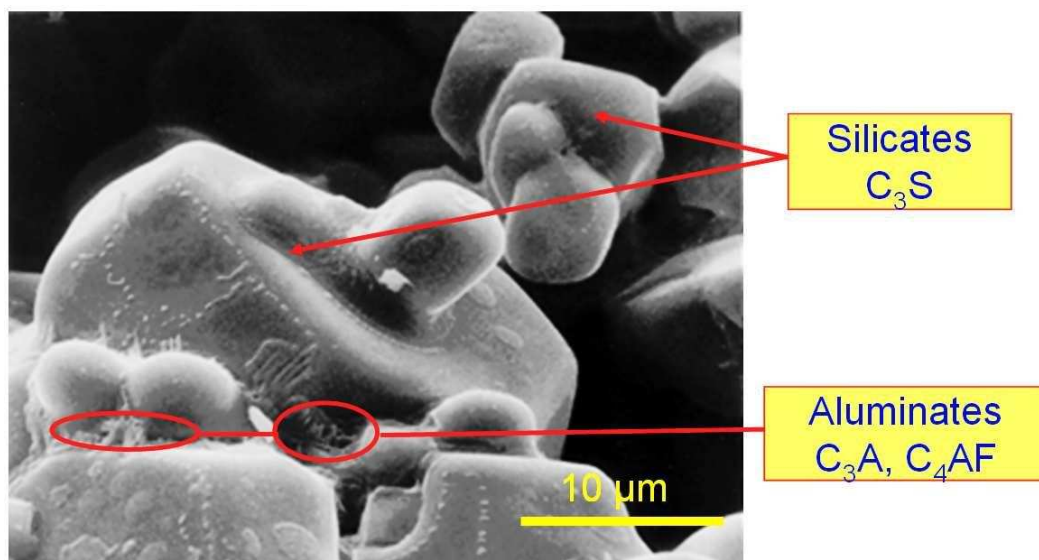


FIG. 1.1 : Composition du grain de clinker de ciment Portland (CERILH®¹)

L'ajout du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a pour but de régulariser la prise par la formation de cristaux d'ettringite à la surface des grains de C_3A (très réactifs en présence de l'eau) afin d'éviter un raidissement rapide, nuisant à la mise en œuvre. Le gypse est parfois deshydraté pendant le broyage du ciment et se trouve dans le ciment sous forme d'anhydrite ($CaSO_4$) ou d'hémihydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$). L'analyse chimique d'un clinker de ciment Portland de type CEM I présente en moyenne les teneurs massiques illustrées dans le tableau 1.1 [12, 176]. Il est à noter que ces phases constituent chaque grain de ciment et que C_3S est la principale phase du clinker de ciment Portland. L'hydratation de cette phase contrôle la prise et le comportement mécanique au jeune âge des matériaux cimentaires.

1. Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, France

Constituants	Formule brute	Notation cimentaire ²	% massique moyen
Silicate tricalcique (alite)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	60 – 65
Silicate bicalcique (bélite)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	10 – 20
Aluminate tricalcique	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	8 – 12
Aluminoferrite tétracalcique	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O$	C_4AF	8 – 10
Gypse (ou hémihydrate)	$CaSO_4.1/2H_2O$	$C\bar{S}H_{1/2}$	< 5 %

TAB. 1.1 : Composition minéralogique moyenne du ciment Portland de type CEM I.

Il est reconnu qu'il y a une différence entre la cinétique d'hydratation de chaque phase prise séparément et celle d'un mélange de ciment et d'eau, du fait des interactions chimiques entre les phases. Pourtant, ces différences sont principalement considérées comme des perturbations qui se caractérisent par des modifications de la composition de la solution interstitielle, mais elles ne modifient pas considérablement les mécanismes fondamentaux en jeu [90]. C'est pour cela que les études sur l'hydratation de chaque phase prise séparément du clinker forment une base de travail solide et indispensable à la compréhension du mécanisme d'hydratation du ciment.

La tendance actuelle est aussi, pour des raisons économiques et environnementales, de substituer des ajouts à caractère plus ou moins hydraulique et/ou pouzzolanique (cendres volantes, laitiers, etc.) à une partie du clinker (les ciments composés de type CEM II, III, IV, V en découlent alors). Le remplacement du clinker peut aussi se faire en ajout, c'est-à-dire en remplacement le CEM I par une addition minérale directement introduite dans le malaxeur. Ces liants hydrauliques à forte teneur en additions minérales modifient notablement l'hydratation du ciment généralement en la ralentissant : nous en parlerons en détails dans la suite, notamment dans le cas des cendres volantes (cf. paragraphe 1.7).

1.2.1.2 Hydratation du C_3S et C_2S

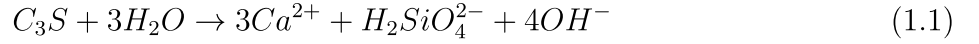
L'hydratation de ces deux silicates conduit à la formation du silicate de calcium hydraté et de la portlandite CH (notations cimentières). Le premier est noté d'une façon générale C-S-H. Sa composition chimique est variable et il est plus ou moins amorphe. C-S-H (notations cimentières) est la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment, puisque les principales propriétés mécaniques du matériau vont en dépendre. Par conséquent, le gel de C-S-H a fait l'objet de nombreuses recherches. La portlandite CH n'a que peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique, mais cet hydrate joue par contre un rôle notable en assurant les propriétés de durabilité (voir paragraphe 1.3.2).

La stœchiométrie du C-S-H est généralement définie par le rapport molaire CaO/SiO_2 (ou C/S en notation cimentière). Elle varie avec la composition de la solution interstitielle avec laquelle il est en équilibre. Le C/S dépend aussi de l'âge et du E/C . En toute rigueur, on peut noter les C-S-H sous la forme C_xSH_n , x étant égal au rapport C/S et n étant le rapport H/S . Le rapport C/S varie grossièrement entre 1 et 2 et atteint en moyenne 1,7 dans une pâte de ciment ordinaire [176]. Le rapport H/S dépend fortement de l'humidité relative régnant dans les pores. Différentes morphologies de C-S-H seront présentées en détails dans le paragraphe 1.3.1.

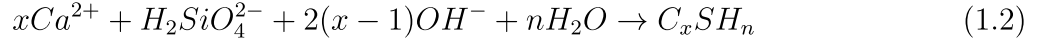
2. La notation abrégée utilisée dans le domaine du ciment est $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$, $\bar{S} = SO_3$, $H = H_2O$.

SILICATE TRICALCIQUE

L'hydratation de C_3S (alite) comporte deux étapes principales, la première est la dissolution de C_3S dans la solution interstitielle :



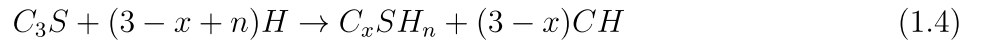
La solution devient rapidement sursaturée par rapport à un hydrate moins soluble que C_3S . Les C-S-H précipitent alors suivant la réaction :



En se dissolvant le silicate tricalcique libère plus d'ions calcium et hydroxyde que les C-S-H n'en consomment. La solution devient sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium qui précipite alors sous forme de portlandite :



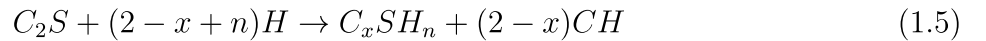
Au final, l'hydratation de C_3S peut être décrite par l'équation de bilan suivante (en adoptant les notations cimentières) :



Cette équation fait intervenir des phases solides différentes (on parle de réaction hétérogène). Elle schématise grossièrement le processus d'hydratation de C_3S .

SILICATE BICALCIQUE

Le silicate bicalcique peut exister sous plusieurs morphologies cristallines dépendant des conditions thermodynamiques régnant dans le four de la cimenterie. Dans un ciment Portland, le silicate bicalcique existe habituellement sous forme βC_2S . L'hydratation du C_2S contribue principalement aux propriétés à long terme du ciment hydraté et le bilan des réactions de C_2S peut s'écrire de manière globale :



Le processus d'hydratation (chaleur dégagée, évolutions microstructurales, etc.) suit un mécanisme similaire à celui de C_3S , mais avec une vitesse beaucoup plus faible. D'autre part, la composition chimique et la microstructure des C-S-H produits par C_2S est analogue à celles de C_3S .

1.2.1.3 Hydratation du C_3A et C_4AF

ALUMINATE TRICALCIQUE

La quantité de C_3A présente dans le ciment CEM I est relativement faible et indésirable : cet anhydre contribue peu, ou pas du tout, à la résistance du ciment, sauf à très court terme. De plus, une teneur importante de C_3A pose des problèmes de durabilité à long terme (cf. attaque sulfatique par exemple [13, 67]). Cependant, le C_3A agit comme fondant et réduit la température de cuisson du clinker, de même qu'il facilite la combinaison de la chaux et de la silice dans le four de la cimenterie. Pour ces raisons, le C_3A est utile pour la fabrication du

ciment. Parmi les minéraux présents dans le ciment Portland, C_3A est reconnu comme la phase la plus active. Il a une influence significative sur l'hydratation et sur la rhéologie de la pâte de ciment dans les premières heures. L'hydratation de C_3A , comme celle des autres phases du clinker, dépend de divers facteurs, tels que la température, le rapport E/C , la finesse des grains, la procédure de malaxage, l'utilisation d'adjuvants, mais surtout la présence de sulfates comme l'anhydrite ($CaSO_4$), l'hémihydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) ou le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

La réaction du C_3A pur avec l'eau est très violente et conduit à un raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de *prise éclair* qui a un effet négatif sur la résistance du ciment :



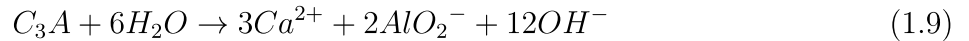
C_2AH_8 et C_4AH_{19} sont des hydrates métastables qui vont se convertir en C_3AH_6 , un hydrate de morphologie cubique plus stable :



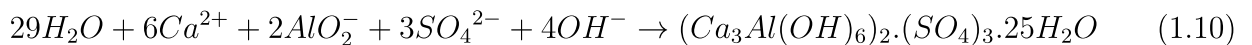
Les deux réactions (1.6) et (1.7) peuvent être résumées en une équation :



En présence de sulfates (régulateur de prise), l'hydratation directe de C_3A (réaction 1.8) est remplacée par une réaction plus lente. Dans un premier temps, cette réaction passe par la dissolution du C_3A



Cette réaction de dissolution s'accompagne d'un dégagement thermique important et de la formation d'une solution sursaturée par rapport aux aluminates. Les ions ainsi créés se combinent pour former instantanément des cristaux d'ettringite :



ou plus globalement :



L'ettringite continue à se former tant qu'il reste des ions sulfate pour la réaction. La période de formation de l'ettringite joue un rôle très important, car elle permet de garder la maniabilité des ciments au cours des premières heures en évitant le raidissement de la pâte. Néanmoins, la teneur en gypse est limitée par une valeur maximale comprise entre 3, 5 et 4 % par rapport à la masse du ciment, conformément à la norme NF EN 197, de telle sorte qu'il y a généralement un excès léger de C_3A par rapport au gypse. Ceci n'est toutefois pas le cas pour les ciments à faibles teneurs en C_3A : ciment prise mer (PM) et/ou ciment pour travaux en eaux sulfatées (ES).

3. AFt est un terme générique pour les phases trisulfatées dont le cation est le fer ou l'aluminium

Lorsque la concentration en sulfates dans la solution a chuté en dessous d'une valeur critique et que le gypse est totalement consommé, la solution devient sous-saturée. L'ettringite se dissout et devient la nouvelle source d'ions sulfate, pour former avec le C_3A éventuellement excédentaire un nouveau composé, le monosulfoaluminate de calcium hydraté (famille des AFm) :

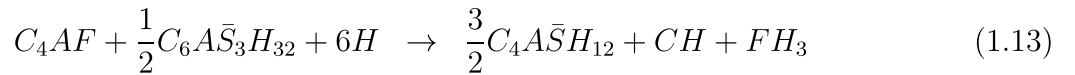
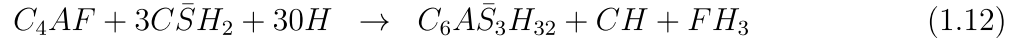


Lorsque la réserve d'ettringite est épuisée, C_3A est directement hydraté par l'eau suivant la réaction (1.8). Avec un ajout correct de gypse, il y aura peu de C_3A disponible pour cette réaction.

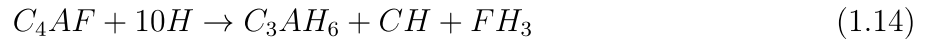
ALUMINOFERRITE TETRACALCIQUE

C_4AF n'est pas un composé stœchiométrique, mais appartient à la famille des solutions solides (dite ferrite). La ferrite a comme formule générale $Ca_4Fe_{2-x}Al_xO_{12}$ où x varie de 0 à 1,4. Le C_4AF est donc seulement une espèce possible (pour $x = 1$) [84]. Les ciments CEM I possèdent généralement la phase ferrite sous forme de C_4AF .

C_4AF présente une séquence réactionnelle voisine de celle de C_3A , à la fois en présence et en absence du gypse, mais avec une vitesse de réaction 4 à 5 fois plus faible. Sa réactivité dépend d'ailleurs du rapport A/F puisqu'elle est d'autant plus grande que le rapport A/F augmente [24]. Les réactions d'hydratation de C_4AF conduisent à des hydrates de la même famille que C_3A (AFt et AFm) avec en plus une production de la portlandite et de $Fe(OH)_3$. Dans un premier temps, il reste possible de représenter les réactions de C_4AF par les équations globales suivantes :



Lorsque le gypse et l'ettringite sont épuisés, la dissolution de C_4AF produit directement C_3AH_6 selon le bilan suivant :

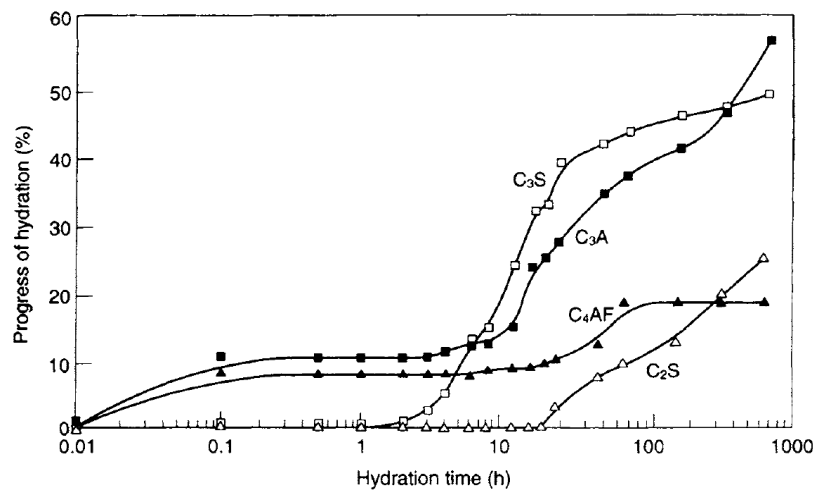


Le volume occupé par l'AFm est 2,5 fois plus petit que celui de l'ettringite [49]. Cette conversion en AFm peut donc causer un gonflement, pouvant affecter la résistance de la pâte. Enfin, il est nécessaire de remarquer qu'avec C_3S et C_2S , l'hydratation de C_4AF produit aussi de la portlandite, ce qu'il convient de prendre en compte notamment dans les travaux de modélisation de l'hydratation et de consommation de CH par réaction pouzzolanique.

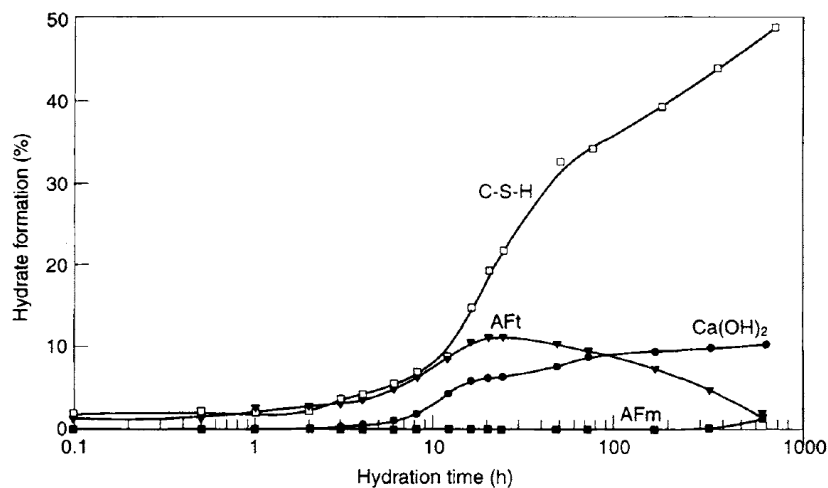
1.2.2 Hydratation du ciment Portland ordinaire (CEM I)

L'hydratation du ciment est un enchaînement de plusieurs réactions entre les différentes phases du clinker et le sulfate de calcium (gypse) avec l'eau qui conduisent à la prise et au durcissement du matériau (voir paragraphe 1.5.1). Les études sur le mécanisme d'hydratation de chaque phase du clinker permettent de comprendre la complexité des réactions chimiques en jeu.

L'hydratation du ciment Portland ordinaire est encore plus compliquée que celle des phases individuelles du clinker. D'une part, les phases réagissent simultanément avec différentes vitesses (cf. figure 1.2(a)) et peuvent donc interagir de manière très complexe (notamment à travers la consommation d'eau et l'évolution de la température). D'autre part, dans un grain de ciment, les phases sont disposées de façon très hétérogène (cf. figure 1.1), elles ont donc une accessibilité très différente vis-à-vis de l'eau de gâchage. Cependant, le principe d'hydratation reste généralement le même : la dissolution des phases anhydres conduit à une précipitation de produits moins solubles. Ce sont principalement des phases colloïdales (C-S-H) et des phases cristallisées (CH), qui forment le matériau durci. Les cinétiques de formation de ces produits durant le processus d'hydratation sont schématisées sur la figure 1.2(b).



(a)



(b)

FIG. 1.2 : Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment ordinaire à température ambiante. (a) consommation des phases du clinker, (b) formation des hydrates [144].

Une méthode aussi simplifiée que pratique pour suivre l'avancement de l'hydratation du ciment consiste à regarder l'évolution du dégagement de chaleur sous conditions isothermes ou l'élévation de température sous conditions adiabatiques [66, 128, 191]. Il est possible notamment

de quantifier la chaleur dégagée lors de l'hydratation de chaque phase du clinker prise à l'état « pur ». Rigoureusement, cette approche a toutefois des limites :

- le taux de dégagement de chaleur n'est rigoureusement proportionnel ni au degré d'hydratation des liants (ou même à la moyenne de toutes les phases), ni au développement des propriétés physiques [84] ;
- l'étude de l'hydratation sous conditions isothermes ou adiabatiques ne représente pas réellement les conditions *in situ*, où les bétons développent les propriétés mécaniques sous des conditions semi-adiabatiques, plutôt que isothermes ou adiabatiques.

Néanmoins, l'expérience a montré que le suivi du dégagement de chaleur constituait toujours un indicateur plus ou moins fiable de la progression de l'hydratation [152] et que l'évolution de l'hydratation du ciment pouvait être divisée en 5 étapes comme le montre la figure 1.3. Détaillons dans ce qui suit les différentes périodes qui régissent l'hydratation globale du ciment.

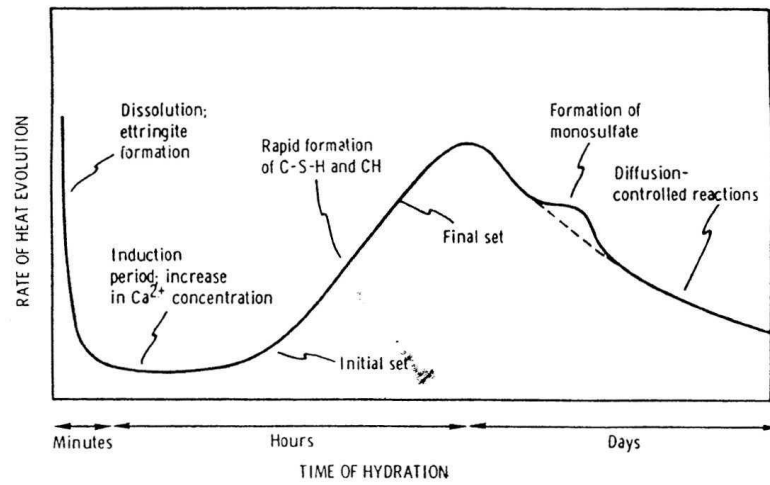


FIG. 1.3 : Schéma d'évolution de la chaleur dégagée pendant l'hydratation du ciment [84].

1.2.2.1 Premières minutes après le gâchage

Dès que le ciment est en contact avec l'eau, une série de réactions rapides commence impliquant la participation des phases interstitielles du clinker (c'est-à-dire les aluminates C_3A , les aluminoferrites C_4AF et la chaux libre CaO) et du sulfate de calcium (le gypse, l'hémihydrate ou l'anhydrite). La réaction transformant l'hémihydrate en gypse est quasiment instantanée par rapport à l'hydratation des phases du clinker et, selon Beltzung et Wittmann [22], il est légitime de supposer qu'elle est achevée avant le début des autres réactions :



Les phases à base d'aluminates (C_3A , C_4AF) réagissent très rapidement. Leur dissolution est fortement exothermique et libère des ions Ca^{2+} et Al^{3+} dans la solution. Les seuls composants qui ne sont pas observés dans la solution sont le Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ils sont non-dissous et existent sous forme d'oxydes hydratés sur la surface de C_4AF [84]. Cependant, la haute concentration en aluminates ne perdure pas car, en présence d'ions sulfate, débute une précipitation d'ettringite à la surface des grains de ciment (cf. équation 1.10). En même temps, des C-S-H à fort C/S se forment par hydratation de C_3S selon l'équation (1.2).

1.2.2.2 Période d'induction

L'hydratation de C_3S et C_2S est souvent utilisée pour représenter l'hydratation du ciment Portland. Cette pratique est basée sur le fait que dans un ciment, l'alite et la bélite représentent environ 70 – 80 % de la masse totale et que les C-S-H sont produits par ces deux phases. La phase d'induction lors de l'hydratation du ciment ne devrait donc pas être très différente de celle des phases « pures » décrite auparavant.

La durée de cette période « dormante » est de quelques heures. Elle correspond à la dissolution progressive de C_3S et de C_2S libérant des ions Ca^{2+} et OH^- . Les C-S-H commencent à se former autour des grains de ciment. Pendant ce temps, les ions fournis par C_3A continuent de réagir avec les ions sulfate fournis par le gypse pour donner de l'ettringite. Il convient de souligner que la compréhension de l'origine de cette phase fait actuellement l'objet de recherches. D'un point de vue purement chimique, la formation de ces premiers C-S-H ne compensent pas la production d'ions CH issus de la dissolution du C_3S puisque la stœchiométrie des C-S-H formés est telle que le rapport C/S est inférieur à 3 (celui du C_3S). Il s'ensuit donc une saturation progressive de la solution interstitielle par rapport à CH. Lorsque le seuil de précipitation de CH est atteint, CH précipite en masse accélérant ainsi la dissolution des anhydres. On parle de pompe à calcium. La période d'accélération peut alors débuter.

1.2.2.3 Période d'accélération

Au début de cette période, la concentration d'ions CH au sein de la phase liquide passe par un maximum. Cela se traduit brusquement par une précipitation importante de CH (notion de « gâchette chimique ») et consécutivement une diminution de la concentration en ions Ca^{2+} . Le rapport C/S des C-S-H est aussi réduit. La baisse de Ca^{2+} est le moteur de la création de nouveaux hydrates. Les réactions en sommeil auparavant (équations 1.1 et 1.2) voient leur vitesse augmenter et forment des hydrates en abondance. Petit à petit, la pâte prend de la consistance. Les cristaux de portlandite et les fibres de silicate de calcium s'enchevêtrent et remplissent peu à peu les pores. La prise a lieu lorsque le seuil de percolation de lien est atteint. Les hydrates formées sont alors l'ettringite, la portlandite et le silicate de calcium hydraté. L'accélération est aussi visible sur la courbe de flux thermique (cf. figure 1.3).

1.2.2.4 Période de durcissement

Les grains sont reliés par des ponts d'hydrates. La distance entre des particules se réduit, entraînant une chute brutale de la porosité. Les couches de C-S-H en périphérie des grains anhydres croissent et s'interpénètrent, ce qui se traduit à une échelle macroscopique par la rigidification du matériau. En même temps, la formation de l'ettringite aboutit à l'épuisement du gypse, visible avec la chute de concentration en ions sulfate. Nous avons vu dans le paragraphe 1.2.1.3 que l'ettringite devenait alors la source d'ions sulfates pour former avec le C_3A excédentaire du monosulfoaluminate de calcium hydraté, ce qui se traduit par un troisième pic thermique éventuel (cf. figure 1.3).

1.2.2.5 État final

Les réactions ralentissent avec le recouvrement des grains par une couche d'hydrates de plus en plus épaisse. Ceci ralentit la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle. Les réactions chi-

miques se poursuivent néanmoins tout au long de la maturation du matériau jusqu'à l'épuisement asymptotique des réactifs (ciment ou eau). Les réactions chimiques sont également progressivement freinées du fait de la réduction progressive de l'espace disponible pour la formation des hydrates.

1.3 Propriétés des principaux produits d'hydratation

Comme nous l'avons vu, bien que la structure de la matrice cimentaire soit macroscopiquement uniforme, la composition chimique et la structure cristalline des phases solides sont très hétérogènes aux échelles microscopique et nanométrique, et sensibles aux conditions d'hydratation et de conservation (température et humidité). Les principaux hydrates formés sont : le silicate de calcium hydraté (C-S-H) qui représente plus de 50 % du volume des hydrates, la portlandite (de 20 à 30 %), l'ettringite et le monosulfoaluminate (environ 10 %). Nous allons détailler dans la suite la morphologie et les caractéristiques de ces hydrates.

1.3.1 Silicate de calcium hydraté (C-S-H)

1.3.1.1 Description générale

Les C-S-H sont des éléments non-stœchiométriques, composés de colloïdes amorphes de plusieurs variétés de silicates de calcium hydratés. L'observation par microscopie électronique à balayage laisse supposer qu'ils se composent de particules nanométriques agrégées les unes aux autres (cf. figure 1.4). Les C-S-H possèdent donc une grande surface spécifique. Des mesures par adsorption de vapeur d'eau réalisées sur des échantillons de pâtes séchées ont révélé une surface spécifique d'environ 250 à 450 m².g⁻¹ [125, 129], soit trois ordres de grandeur plus élevés que celle de la poudre de ciment anhydre.

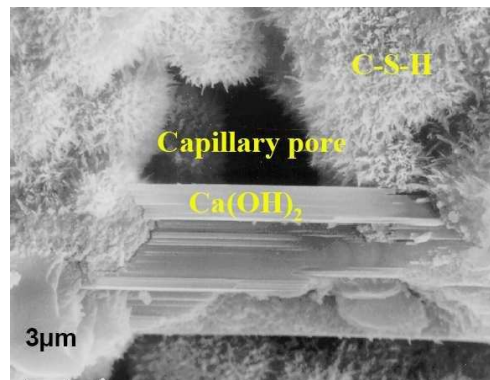


FIG. 1.4 : Image obtenue au MEB des hydrates d'une pâte de ciment durcie [166].

Historiquement, la microstructure de C-S-H est un sujet discuté depuis les années 1950. Parmi les modèles de C-S-H de la littérature, on peut distinguer :

STRUCTURE DE TYPE LAMELLAIRE

De nombreux modèles de structure de C-S-H sont proposés dans la littérature depuis les années 1950 pour interpréter les mécanismes du retrait de séchage et du fluage de la pâte de ciment. Powers et Brownnyard [163] sont les premiers à avoir étudié la structure des C-S-H des matériaux cimentaires, avec l'hypothèse qu'elle est similaire à celle de la tobermorite (interfeuille 1,4 nm)

qui est un minéral naturel appartenant à la famille des argiles ($C_5S_6H_9$, $C/S = 0,8$). À l'état sec, quatre molécules d'eau interfoliaires s'évaporent et l'espace interfeuille est ramené à 1,1 nm. Le nom de gel de tobermorite a été largement utilisé pendant plusieurs années pour désigner les C-S-H de la pâte de ciment. La structure de C-S-H a aussi été assimilée à un autre minéral nommé jennite ($C_9S_6H_{11}$, $C/S = 1,5$). Powers les nomme C-S-H I (tobermorite) et C-S-H II (jennite). D'après Powers, les C-S-H sont supposés avoir une porosité intrinsèque avoisinant de 28 %, indépendante du rapport E/C et du degré d'hydratation. D'autres minéraux sont supposés être aussi similaires aux C-S-H des matériaux cimentaires comme l'afwillite ($C_3S_2H_3$) ou la plombierite ($C_{0,8}SH_2$).

Plus tard, Feldman et Sereda proposent une modélisation des C-S-H qui a été très largement utilisée pour décrire le retrait et le fluage des matériaux cimentaires [75] (cf. figure 1.5). D'après ce modèle, les C-S-H sont modélisés sous forme de feuillets simples mal cristallisés qui créent des espaces interfoliaires au cours de leur rapprochement. Les feuilles sont capables d'avoir un mouvement relatif et la pénétration ou le départ d'eau des espaces interfoliaires sont possibles, causant le retrait et le gonflement de la structure. Les liaisons interfoliaires sont du type solide-solide, d'une intensité comprise entre celle des forces de van der Waals (faible intensité) et celle des forces ioniques/covalentes (intensité élevée).

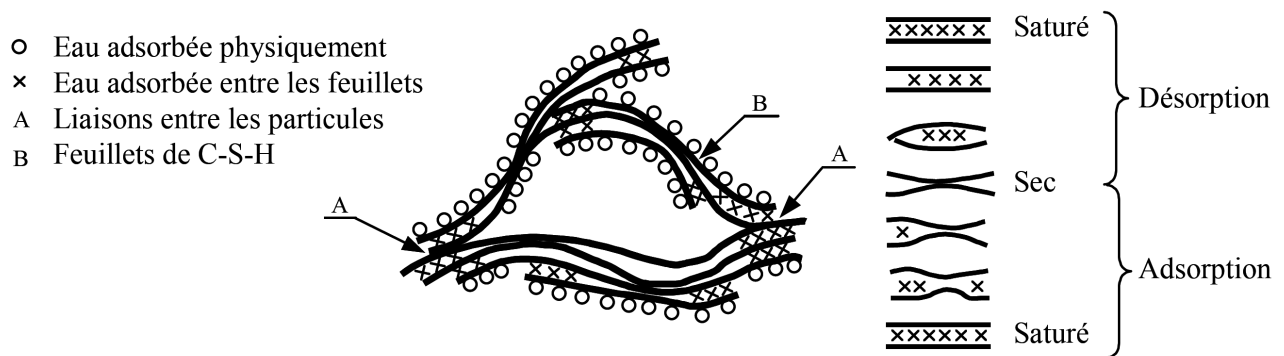


FIG. 1.5 : Représentation de la microstructure du gel de C-S-H selon le modèle de Feldman et Sereda [75].

On peut aussi remarquer que selon le modèle de Feldman et Sereda, il existe deux types de liaison eau-solide dans la structure du C-S-H :

- l'eau adsorbée physiquement (ou interlamellaire, cf. figure 1.5). Il s'agit d'une eau simplement ou doublement liée, qui a une structuration résultante de la liaison hydrogène. La dimension des espaces inter-particulaires est inférieure à 20 Å et peut contenir au maximum 6 couches d'eau adsorbée [12].
- l'eau interfeuille (figures 1.5 et 1.6(a)) : fixée entre les feuillets des particules, chaque molécule d'eau est triplement liée, donc rigidifiée comme de la glace [12]. Dans cet espace extrêmement petit, il n'y a qu'une à deux molécules d'eau.

Il est aussi reconnu que la microstructure des C-S-H est modifiée quand l'eau s'évapore par dessiccation. Le changement de microstructure dans une gamme d'humidité relative de 100 % à 50 % est réversible. Par contre, quand la dessiccation s'effectue de façon violente à très basse humidité relative ($HR < 40\%$ et particulièrement pour $HR = 10 - 20\%$ [14]) ou à

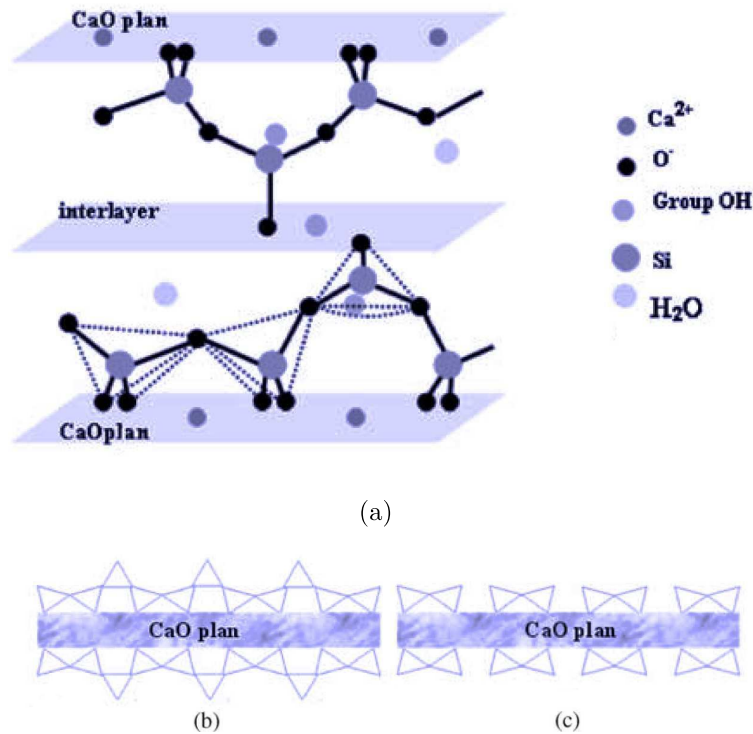


FIG. 1.6 : Structure des interfeuilles de C-S-H [160].

haute température, l'eau interfeuillet est délogée, entraînant un effondrement irréversible de la structure des C-S-H [91].

Récemment, à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM), Nonat *et al.* [141, 160] ont apporté un éclairage sur la structure des C-S-H à l'échelle nanométrique. Chaque feuillet de C-S-H serait constitué d'une double couche de calcium coordonnée par des chaînes linéaires parallèles de tétraèdres de silicates. Les chaînes de tétraèdres ont une structure « dreierketten », c'est-à-dire que deux dimères successifs sont reliés par un tétraèdre pontant (figure 1.6(a)). C'est là que réside le caractère interactif du C-S-H vis-à-vis de la solution interstitielle. Le nombre de tétraèdres et de calcium en interfeuillet dépend de la concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle avec laquelle le C-S-H est en équilibre. En fait, quand le C-S-H est en équilibre avec une faible concentration en hydroxide de calcium (typiquement moins de 1 mmol.L^{-1}), les chaînes de tétraèdres de silice sont infinies (figure 1.6(b)) et le rapport C/S est alors égal à 0,66. Plus cette concentration est grande, plus les chaînes sont courtes et plus il y aura de calcium dans l'interfeuillet, ce qui entraîne une augmentation du rapport stœchiométrique C/S du C-S-H (figure 1.6(c)) [160].

STRUCTURE DE TYPE COLLOÏDAL

Beaucoup d'auteurs Fujii [78], van Breugel [49] et Jennings [94, 91] proposent une structure colloïdale des C-S-H et un modèle pratique pour distinguer les « gels » de C-S-H par leur morphologie (cf. figure 1.7).

- les C-S-H de basse densité qui se développent dès les premières heures sur la surface des grains anhydres en comblant la porosité capillaire.
- les C-S-H de haute densité de morphologie plus compacte qui apparaissent plus tardivement à l'intérieur des limites originelles des grains de ciment anhydres. Les C-S-H *internes* ont une

porosité plus petite que celle des externes. Ils se forment d'autant plus abondamment que l'hydratation se poursuit et que le rapport initial E/C est faible.

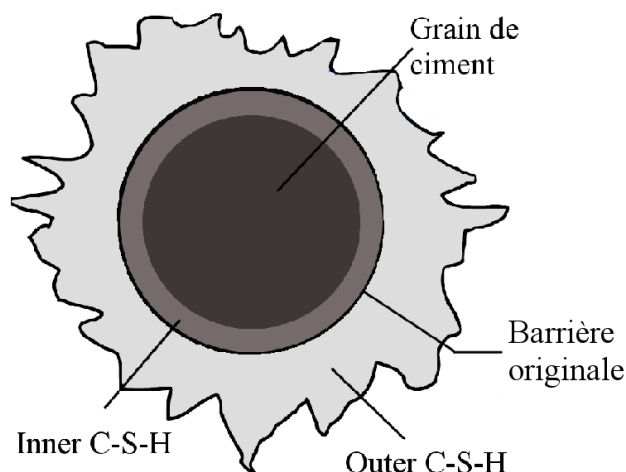


FIG. 1.7 : Schéma d'un grain de ciment s'hydratant.

Selon le modèle de Jennings *et al.* [91, 92, 93, 178], les C-S-H sont constitués de particules (dits globules). Les globules, à leur tour, sont regroupés pour constituer la structure de C-S-H LD ou HD (cf. figure 1.8 et classification de différents modes poreux du paragraphe 1.5.2). Il est commun dans la littérature d'assimiler les C-S-H LD à des C-S-H externes et les C-S-H HD à des C-S-H internes.

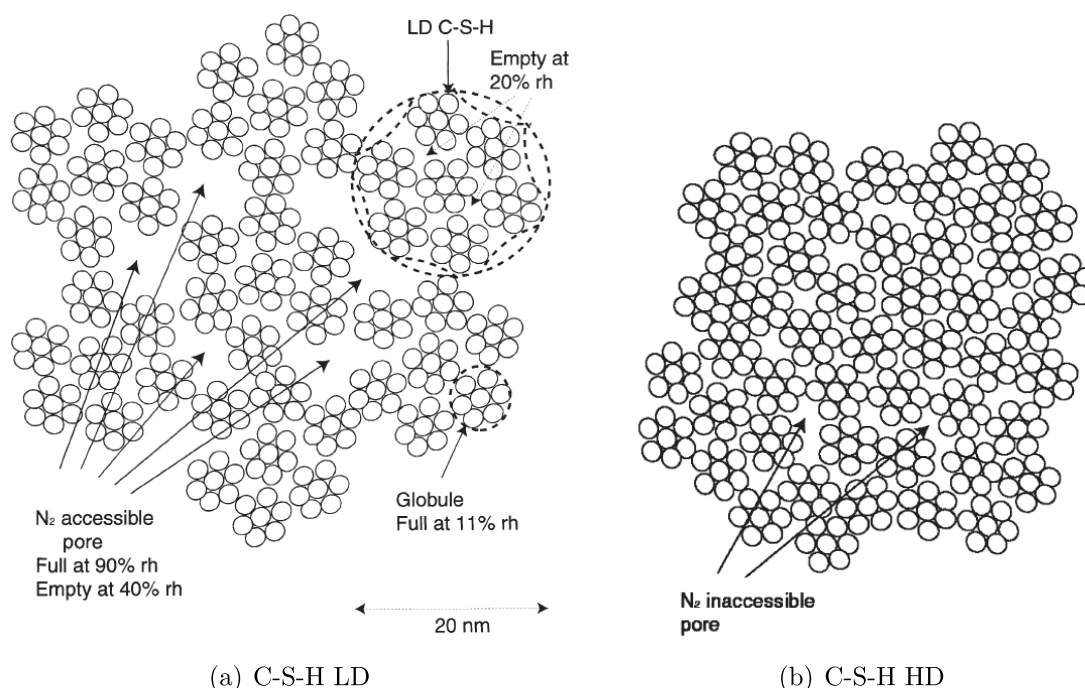


FIG. 1.8 : Représentation schématique des C-S-H LD et C-S-H HD, d'après Jennings [91]

Cette classification des C-S-H peut contribuer au calcul de l'évolution des fractions volumiques des C-S-H LD et HD du matériau durcissant. En utilisant les résultats d'adsorption d'eau et

d'azote, Jennings et Tennis [94, 178] ont supposé que la totalité du volume de C-S-H est accessible par adsorption d'eau, alors qu'avec l'absorption d'azote seule la porosité des C-S-H LD est accessible. Ceci tient en fait à la taille des molécules. Par conséquent, la différence entre l'absorption d'eau liquide et d'azote donne accès au volume de C-S-H HD. Le rapport (r_{LD}) entre la masse de C-S-H LD (m_{LD}) et la masse de C-S-H totale (m_{C-S-H}) est proportionnel au rapport E/C . Il varie aussi en fonction du degré d'hydratation α (cf. paragraphe 3.4.3.4).

À l'heure actuelle, la microstructure de C-S-H n'est toujours pas élucidée et est toujours un sujet de débat. Aucun des modèles présentés ne peut expliquer complètement toutes les propriétés observées des C-S-H. Tant que l'on ne peut pas observer directement la formation de C-S-H telle qu'elle se fait réellement *in situ*, on est obligé d'avoir recours à des modèles bâtis sur des observations expérimentales indirectes qui nécessitent un prétraitement (par séchage) qui fausse la réalité.

1.3.1.2 Stœchiométrie des C-S-H

Il existe trois phases distinctes de C-S-H en fonction du rapport C/S [109] :

- le C-S-H- α correspond à une concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle inférieure à 2 mmol.L⁻¹, pour un rapport C/S entre 0,66 et 1 ;
- le C-S-H- β a un rapport C/S compris entre 1 et 1,5, il correspond à une concentration en Ca^{2+} comprise entre 2 et 22 mmol.L⁻¹ ;
- le C-S-H- γ est obtenu pour une concentration en Ca^{2+} supérieure à 22 mmol.L⁻¹, ce qui correspond à l'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de calcium à 25 °C. Il se caractérise par un C/S variant de 1,7 à 2.

Puisque le rapport C/S varie en fonction de la concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle, dans un ciment CEM I, on retrouve essentiellement le C-S-H- γ avec le rapport C/S le plus élevé (valeur moyenne autour de $C/S = 1,7$ [91, 167, 175]). Les C-S-H- α et C-S-H- β sont plutôt observables dans les matrices carbonatées. Les C-S-H issus des réactions pouzzolaniques présentent aussi un C/S plus faible et appartiennent à la famille des C-S-H- β .

La teneur en eau des C-S-H (exprimée par le rapport H/S) peut aussi varier dans une plage assez large en fonction de l'état de saturation du C-S-H. Pour un C-S-H qui a été complètement séché par la méthode dite « D-drying » (séchage sous vide à -79 °C), le rapport H/S est proche de 1. Pour un C-S-H mis en séchage à HR = 11 %, ce rapport est égal à 2, ce qui correspond à la description de Jennings quand la porosité des globules est désaturée. Dans un matériau où le C-S-H est saturé, le rapport H/S est égal à 4.

Le tableau 1.2 regroupe les propriétés physiques des différents types de produit d'hydratation issus de la littérature, notamment celles de C-S-H. Certaines de ces valeurs seront adoptées dans la suite pour notre modèle d'hydratation.

Nom	Formule	C/S	H/S	ρ (kg.m ⁻³)	ϕ (%)	M (g.mol ⁻¹)	$\bar{v}$ (cm ³ mol ⁻¹)
Portlandite ²	CH	-	-	2240	-	74	33
Hydrogarnet ¹	C_3AH_6	-	-	2520	-	378	150,1
Hydroxide de fer	FH_3	-	-	2220	-	213	97,1
Ettringite							
AFt saturé ²	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	-	-	1750	-	1255	717
AFt sec ²	$C_6A\bar{S}_3H_7$	-	-	2380	-	805	338
Monosulfoaluminate							
AFm saturé ²	$C_4A\bar{S}H_{12}$	-	-	1750	-	1255	346
AFm sec ²	$C_4A\bar{S}H_8$	-	-	2400	-	805	229
C-S-H							
Tobermorite saturé ¹	$C_5S_6H_9$	0,83	1,5	1800	-	802	445
Tobermorite sec ¹	$C_5S_6H_5$	0,83	0,83	2440	-	730	299
Jennite ¹	$C_9S_6H_{11}$	1,5	1,83	2440	-	1062	435
Plombierite ¹	$C_{0,8}SH_2$	0,8	2,0	2100	-	140	67
Afwillite ²	$C_3S_2H_3$	1,5	1,5	2240	28	342	152
C-S-H, saturé ³	$C_{3,4}S_2H_8$	1,7	4,0	1760	28	455	259
C-S-H, sec ³	$C_{3,4}S_2H_3$	1,7	1,5	1860	28	365	128
Globules ⁴	$C_{1,7}SH_{2,1}$	1,7	2,1	2450	18 ⁵	365	252
C-S-H LD, saturé ⁴	$C_{1,7}SH_4$	1,7	4	1910	28 ⁶	365	252
C-S-H HD, saturé ⁴	$C_{1,7}SH_4$	1,7	4	2100	13 ⁶	365	211

TAB. 1.2 : Propriétés physiques des hydrates de la pâte de ciment mature.

Enfin, en ce qui concerne la solubilité, le C-S-H est très peu soluble dans une solution saturée de portlandite. Sa solubilité augmente avec la diminution de la concentration en Ca^{2+} , ce qui équivaut à une baisse du pH dans la solution interstitielle [58].

1.3.2 Hydroxide de calcium (CH)

La portlandite est le nom minéralogique de l'hydroxyde de calcium cristallisé. Elle est la seule phase solide dans la pâte de ciment durcie qui se présente sous une forme faiblement amorphe. Elle est aussi la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. La solubilité dans l'eau de la portlandite à $T = 25^\circ C$ est de l'ordre de $1,6 \text{ g.L}^{-1}$ ce qui correspond à un pH de 12,6 à l'état saturé [142]. La teneur initiale en portlandite des matériaux cimentaires est un indicateur essentiel de la durabilité des structures en béton armé vis-à-vis de la carbonatation [13]. Dans ce cas, la portlandite joue un rôle positif, puisqu'en maintenant un pH élevé elle permet de protéger les aciers de la corrosion par passivation. La teneur initiale en portlandite est d'ailleurs

1. extrait de Taylor [175]

2. Odler [144]

3. Jennings et Tennis [94]

4. Jennings [91]

5. Porosité intra-globules de C-S-H

6. Porosité inter-globules de C-S-H, exclue des pores intra-globules

une donnée d'entrée cruciale de la plupart des modèles de carbonatation du béton. Au contraire, la portlandite a un rôle négatif dans la formation des produits d'alcali-réaction. Sans une réserve en ion calcium, la dissolution de la silice n'entraîne pas de désordre [13].

La structure cristalline de la portlandite est de type hexagonal et sa taille est relativement massive : deux ou trois fois plus grandes que les amas de C-S-H. Les cristaux de portlandite peuvent atteindre une centaine de μm et ils croisent au sein des pores capillaires remplis d'eau, entourant des grains anhydres et parfois envahissant complètement les pores pour former finalement un réseau de percolation (cf. figure 1.9).

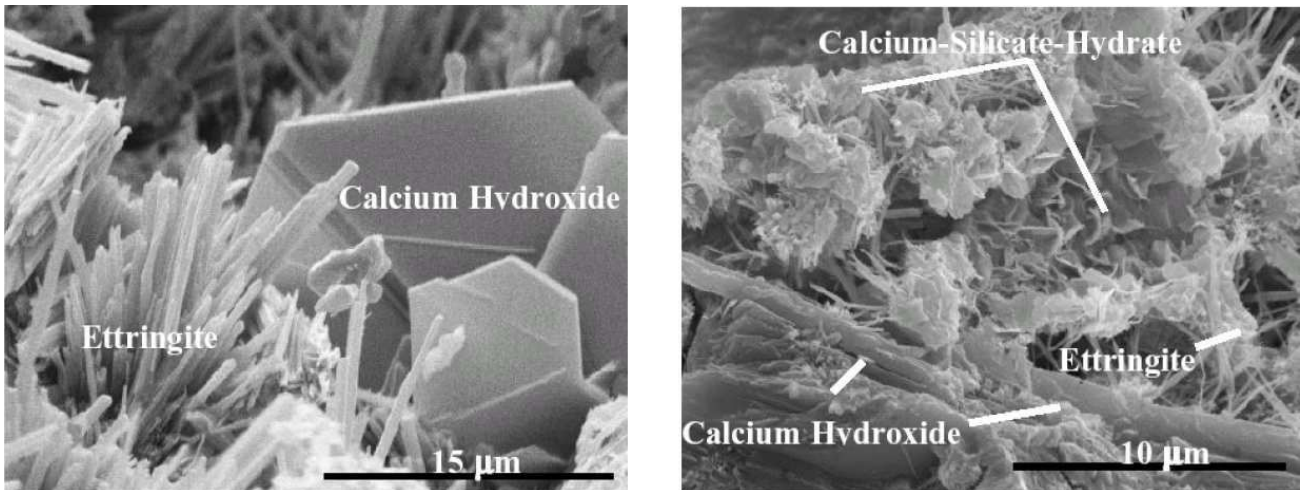


FIG. 1.9 : Morphologie des cristaux de CH, des paquets de C-S-H et des aiguilles de l'ettringite. Observation au MEB [174].

Dans un béton, la portlandite se trouve préférentiellement dans les zones poreuses où elle peut disposer de suffisamment d'espace pour se cristalliser. L'observation des pâtes durcies met en évidence des bulles ou des pores remplis de CH et une localisation préférentielle à l'interface pâte/granulat (auréole de transition). La dimension et la forme de cette phase dépendent de la température d'hydratation et du rapport E/C [57] (voir paragraphe 1.6.3).

1.3.3 Ettringite (AFt)

Dans une matrice cimentaire, l'ettringite est facilement reconnaissable. Elle correspond à des aiguilles plus grandes que les C-S-H, jusqu'à 10 μm de longueur et 0,25 μm de diamètre [84]. Elle apparaît souvent comme des aiguilles droites, généralement non coniques, à base hexagonale (cf. figure 1.9). L'ettringite rayonne autour des grains de ciment anhydres (surtout sur la surface de C_3A [49]). Dans une pâte de ciment durcie, elle peut aussi se trouver parsemée dans les C-S-H. La formation d'ettringite au jeune âge (dite « primaire ») est bénéfique au comportement mécanique de la pâte de ciment en contribuant à assurer sa résistance mécanique. Cette formation est aussi accompagnée d'un gonflement non négligeable du volume qui va compenser une partie du retrait d'auto-dessiccation.

La formation d'ettringite différée peut avoir lieu à long terme dans un matériau durci [155]. D'une part, l'ettringite se forme de nouveau par la transformation du monosulfoaluminate ou par l'hydratation du C_3A résiduel suite à l'apport d'ions sulfates provenant de l'environnement

extérieur (attaque sulfatique). D'autre part, suite à une cure thermique pour accélérer les processus d'hydratation ou dans les structures massives en béton, si la température au cœur du matériau dépasse 70 °C, l'ettringite « primaire » se dissout puis reprécipite après le refroidissement du matériau durci [73]. Dans les deux cas, l'ettringite est formée dans un milieu durci et confiné. Cette formation peut donc générer des contraintes, puis une expansion nuisible.

1.4 Le degré d'hydratation

1.4.1 Définition

L'hydratation du ciment est un processus complexe et engendre certains phénomènes tels que le dégagement de chaleur et le développement de la résistance. En dépit de son caractère fortement hétérogène et complexe, il est toujours nécessaire de définir une variable macroscopique pour suivre l'hydratation du ciment. Ainsi, on peut définir le degré d'hydratation du ciment de façon globale par le rapport entre la masse de ciment hydraté et la masse initialement introduite.

$$\alpha(t) = \frac{m_C^R(t)}{C} \quad (1.16)$$

où

- $\alpha(t)$: degré d'hydratation du ciment à l'instant t ,
- $m_C^R(t)$: masse de ciment hydraté à l'instant t (R comme ayant réagi),
- C : masse initiale du ciment.

Le degré d'hydratation du ciment évolue de 0 à 1. Cependant, les conditions expérimentales peuvent conduire à ce que la valeur 1 ne soit jamais atteinte. D'une part, ce sera le cas si le ciment est en excès par rapport à l'eau, d'autre part, il faut prendre conscience que l'hydratation complète des grains anhydres est impossible du fait d'une réduction de l'accessibilité des grains de ciment. Ainsi il est possible de retrouver des portions non hydratées de grains de ciment dans des béton très anciens, dans lesquels l'eau était pourtant initialement en excès.

1.4.2 Techniques de quantification du degré d'hydratation

Il existe différentes méthodes pour suivre l'hydratation du ciment que nous pouvons classer de la façon suivante :

- les techniques de mesure indirectes où l'hydratation est quantifiée à travers le suivi de l'évolution de propriétés physiques affectées par l'hydratation : la résistance en compression, la chaleur d'hydratation, le retrait chimique (contraction Le Chatelier) et l'analyse thermique regroupant la mesure de perte au feu (PAF), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD), etc.
- les déterminations directes qui consistent à suivre les quantités de réactifs ayant réagi (ciment ou eau) ou les quantités d'hydrates formés en référence aux quantités initiales de réactifs. Parmi ces méthodes, on peut citer : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage associée à l'analyse d'images, la diffractométrie des rayons X (DRX-quantitative Rietveld), la résonance magnétique nucléaire (RMN).

1.4.2.1 Mesures indirectes

ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon de matériau porté à une température suffisamment élevée pour provoquer sa déshydratation et sa décarbonatation complète. L'analyse thermique recouvre la thermogravimétrie (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et aussi la méthode plus simple qui consiste en la mesure de la perte au feu (PAF). Les deux premières méthodes (ATG et ATD) permettent de mesurer, moyennant quelques hypothèses, les quantités d'eau sous différentes formes (eau libre, eau des C-S-H et de l'ettringite, eau de la portlandite) et de CO_2 dans le cas de la carbonatation. La mesure de la perte au feu (PAF), moins sophistiquée, donne accès uniquement aux quantités globales d'eau évaporable (eau libre) et d'eau non-évaporable (supposée quantité d'eau chimiquement liée). La difficulté consiste à déterminer la température qu'il convient de prendre pour séparer l'eau libre de l'eau chimiquement liée.

Le degré d'hydratation à une échéance donnée se calcule à partir du rapport entre la quantité d'eau $W(t)$ chimiquement liée et celle correspondant à une hydratation complète du ciment $W(t_\infty)$:

$$\alpha(t) = \frac{W(t)}{W(t_\infty)} \quad (1.17)$$

La quantité d'eau chimiquement liée correspondant à une hydratation complète du ciment peut être estimée à partir de la composition du ciment anhydre [15, 66] (cf. paragraphe 2.2.1 et tableau 2.3).

MESURE DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE

De nombreuses études ont montré un lien quasi-linéaire entre la résistance en compression d'un béton et son degré d'hydratation [1]. Malgré son utilité, cette technique reste peu utilisée étant donné une trop grande fluctuation de la résistance en fonction des conditions d'hydratation (type de cure), à cause de l'évolution du degré d'hydratation pendant la phase de préparation ou du problème de représentativité et d'homogénéité des échantillons testés. En effet, concernant ce dernier aspect, un volume représentatif est nécessaire pour mesurer la résistance en compression, ce qui conduit généralement à un degré d'hydratation non homogène, lorsque la surface a subi une dessiccation précoce.

MESURE DU RETRAIT CHIMIQUE

Une caractéristique de l'hydratation est qu'elle ne se produit pas à volume constant. La réaction d'hydratation se fait avec une diminution de 8 à 12 % du volume initial, ce phénomène est connu sous le nom de contraction Le Chatelier ou retrait chimique (avant la rigidification). Son origine correspond à la formation d'hydrates dont le volume est inférieur à celui du ciment et de l'eau ayant réagi. Un processus de contraction libre s'amorce donc dès le début de l'hydratation. Au très jeune âge (phase dite pré-pic), les ponts formés entre les hydrates ne constituent pas un squelette suffisamment rigide pour empêcher un rapprochement relatif des grains hydratés. En établissant le bilan de volume des réactifs et des produits d'hydratation, il est possible de suivre les cinétiques d'hydratation avant la rigidification à l'aide de la variation du volume absolu du matériau au cours du temps [45, 154].

SUIVI DU DÉGAGEMENT DE CHALEUR

Le suivi de l'hydratation par les méthodes calorimétriques repose sur le caractère fortement exothermique du processus d'hydratation. Cette technique ne mesure pas directement une quantité de liant hydraté, mais une grandeur relative à cette dernière : la chaleur dégagée. Quatre méthodes peuvent être mises en œuvre pour le suivi de la chaleur d'hydratation. Elles sont présentées dans les normes américaines (ASTM) et européennes (EN 196-8) :

- Mesure de la chaleur par dissolution : préconisée dans les normes ASTM C-186 et EN 196-8, la méthode consiste à déterminer la chaleur de dissolution dans un mélange acide d'un ciment anhydre et d'un ciment hydraté, dans des conditions normalisées et pendant une durée préétablie. La différence entre les deux valeurs correspond à la chaleur d'hydratation du ciment. Cette méthode ne permet pas de suivre dans le temps l'hydratation, donc on obtient qu'une valeur de la chaleur finale dégagée.
- Mesure adiabatique ou semi-adiabatique : le matériau est introduit dans une enceinte calorifugée. Dans le cas correspondant aux conditions adiabatiques, l'augmentation de température de l'échantillon, déterminée par une sonde thermique (thermocouple) introduite au sein de l'éprouvette, indique la chaleur produite au cours de l'hydratation. La méthode semi-adiabatique fait l'objet d'une norme européenne NF EN 196-9. Elle est aussi connue sous le nom de méthode Langavant. Cette dernière consiste à mesurer les déperditions thermiques car la connaissance de la capacité thermique du matériau et les déperditions thermiques donnent accès au calcul du flux de chaleur produit durant l'hydratation.
- Calorimétrie isotherme : pendant l'essai, l'éprouvette et son environnement sont maintenus à température constante et le flux de chaleur dégagée par l'hydratation du ciment est directement mesuré. L'intégration de cette quantité dans le temps permet d'obtenir la chaleur d'hydratation. La méthode reste applicable jusqu'à 7 jours d'hydratation puisqu'au-delà, le flux de chaleur devient trop faible pour être mesuré précisément. L'inconvénient de cette méthode est qu'il est difficile de maintenir une température homogène dans l'échantillon. De plus, les conditions isothermes ne sont pas représentatives de la réalité.

1.4.2.2 Mesures directes

MICROSCOPE OPTIQUE OU ÉLECTRONIQUE

La technique consiste à observer une section d'éprouvette polie et de l'analyser pour déterminer, par traitement d'image, les proportions de ciment anhydre, de ciment hydraté, de granulats et de pores capillaires, etc. La connaissance ou la détermination de la quantité de ciment initialement présente dans le mélange (par analyse chimique en traçant un marqueur du ciment comme le SiO_2 par exemple) permet alors d'estimer le degré d'hydratation à une échéance donnée par la relation [57] :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{A_A(t)}{V_C(t_0)} \quad (1.18)$$

où :

- $V_C(t_0)$: fraction volumique de ciment anhydre dans le matériau au moment du gâchage, elle est calculée à partir du rapport E/C , de la densité de l'eau (ρ_E) et du ciment (ρ_C). $V_C(t_0)$

peut aussi être déterminé par analyse chimique. Pour une pâte de ciment, on a

$$V_C(t_0) = \frac{1}{\frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + 1} \quad (1.19)$$

- $A_A(t)$: fraction surfacique moyenne de la phase anhydre dans la pâte de ciment obtenue par traitement d'une série d'images représentatives.

Un suivi précis de l'hydratation par cette méthode est fastidieux vu le nombre important d'images qui doivent être analysées pour que la mesure soit représentative. La méthode ne permet pas non plus de prendre en compte le retrait au cours de l'hydratation. L'avantage de cette technique réside cependant en une observation directe de la morphologie, de la nature et de la composition des hydrates formées au cours du vieillissement du matériau.

DIFFRACTOMÉTRIE DES RAYONS X (DRX) OU MÉTHODE DE RIETVELD

La diffractométrie permet de quantifier les phases cristallisées d'un échantillon. Dans une pâte de ciment en cours d'hydratation, les phases cristallisées sont les phases du clinker C_3S et C_2S anhydres, la portlandite, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté [191]. Donc, avec cette technique, on ne peut pas détecter C_3A , C_4AF et les C-S-H. Le principe de la méthode DRX consiste à envoyer un faisceau de rayon X sur l'échantillon finement broyé et à mesurer l'intensité des rayons diffractés dans les différentes direction de l'espace. L'identification des éléments dépend de l'angle sous lequel les rayons X sont diffractés. En utilisant la méthode de Rietveld, l'analyse en diffractométrie des rayons X donne accès à la quantité de ciment non hydraté (C_3S et C_2S) et donc au suivi de l'hydratation du ciment [169]. Cependant, la méthode ne permet pas de déterminer le degré d'hydratation de C_3A et C_4AF . Elle n'est pas adaptée non plus à la mesure du degré d'hydratation d'une éprouvette âgée, puisque les pics diffractométriques des anhydres résiduels deviennent trop faible pour assurer une précision de mesure suffisante.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Le principe de la RMN du silicium 29 (^{29}Si) consiste à exciter pendant un temps très court les noyaux de ^{29}Si dans l'échantillon à tester. En revenant à l'état d'équilibre, ces noyaux émettent un champ magnétique. En étudiant la forme de la réponse, il est possible de déterminer les proportions de noyaux présents dans diverses configurations [11, 159]. Contrairement à la DRX, cette méthode s'adapte bien à l'étude de matériaux peu ou pas cristallisés comme les matériaux cimentaires. La RMN du ^{29}Si permet de déterminer les quantités de silicates anhydres et de C-S-H présents dans l'échantillon. On peut également obtenir des informations sur le degré de polymérisation des C-S-H. De la même manière, la RMN de l'aluminium (^{27}Al) permet d'identifier, voire de quantifier, les différentes phases contenant de l'aluminium : C_3A , ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté [135].

Certains auteurs ont tenté de suivre l'hydratation des matériaux cimentaires par des mesures acoustiques (où la vitesse du son est relié au développement de la matrice cimentaire) ou de la conductivité électrique (mesure de la résistivité du matériau). Par contre, il n'existe pas actuellement de protocole fiable reposant sur ces méthodes.

Parallèlement à toutes mesures expérimentales, il faut également rappeler que les modèles analytiques et numériques restent aussi de très bons outils pour prédire l'avancement des réactions d'hydratation (surtout dans le cas des ciments CEM I).

1.5 Structuration du matériau

Au-delà de ces aspects purement chimiques, l'hydratation engendre une modification importante de la microstructure de la matrice cimentaire. Au niveau macroscopique, le matériau se rigidifie progressivement pour donner naissance à des propriétés mécaniques. Au niveau microscopique, le mélange d'eau et de ciment se transforme en une microstructure extrêmement complexe, constituée de gels d'hydrates (C-S-H), enveloppant des éléments cristallisés comme la portlandite. Le système passe d'un état de suspension de particules solides à celui d'un matériau rigide et poreux. Nous allons présenter dans la section suivante l'évolution de la microstructure des matériaux cimentaires au cours du processus d'hydratation.

1.5.1 Les différentes phases de structuration de la matrice cimentaire

Sous conditions endogènes, l'évolution de la microstructure du matériau au cours de l'hydratation peut être divisée en quatre phases [1, 45, 89].

1.5.1.1 Suspension

La période de suspension arrive juste après le gâchage quand la pâte de ciment a encore son caractère pâteux. Les grains de solides sont suspendus au sein de la matrice cimentaire et la phase liquide demeure toujours connectée. C'est pendant cette phase qu'il y a les risques de ressuage (apparition d'eau en surface) et de sédimentation (existence d'un gradient de densité généré par des effets gravitaires, c'est-à-dire la chute des grains de ciment) si l'eau de gâchage est en excès, si le matériau n'est pas bien malaxé ou trop vibré. On peut éviter ces phénomènes en utilisant une quantité d'eau adaptée ou des adjuvants (par exemple l'agents de viscosité, l'ethers de cellulose).

1.5.1.2 La coagulation

La coagulation, mécaniquement réversible, succède à la phase de suspension. Elle correspond à une floculation importante des grains solides. Les produits formés autour des particules du ciment se constituent de petites aiguilles d'ettringite de dimension $0,25\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur par $0,05\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (cf. figure 1.10(a)). Au bout d'une heure d'hydratation, ces aiguilles se développent et acquièrent une taille supérieure : $1\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur par $0,1\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre [49].

1.5.1.3 Prise

Au fur et à mesure de la formation des hydrates, la croissance et l'interpénétration des C-S-H se traduisent par le phénomène de la prise qui transforme la pâte de ciment de l'état coagulé en un corps mécaniquement solide et cohérent. Durant cette phase, la formation d'ettringite continue et la taille des aiguilles peut atteindre $2\text{ à }3\text{ }\mu\text{m}$, voire parfois $10\text{ }\mu\text{m}$ [84]. En se formant, l'ettringite construit progressivement un pont interparticulaire distant de $1\text{ à }2\text{ }\mu\text{m}$, constituant ainsi un réseau 3D. La position des particules de ciment dans le système ciment-eau est alors établie (cf. figure 1.10(b)).

La prise peut être décrite par la théorie de la percolation [12, 28] de la manière suivante : tout d'abord, les produits d'hydratation se développent autour des grains de ciment isolés pour

établir des contacts mécaniques aléatoires entre les grains et former des amas d'hydrates. Un seuil de percolation peut être défini comme l'apparition du premier chemin continu de grains mécaniquement liés au travers du volume considéré. C'est le moment du début de prise qui correspond à un degré d'hydratation critique.

C'est l'essai à l'aiguille de Vicat qui permet de déterminer le temps de prise (Norme NF EN 480-2). La prise s'accompagne aussi d'un changement soudain de la conductivité électrique et acoustique, ainsi que de la rhéologie de la pâte, si bien qu'il existe d'autres méthodes permettant de la suivre expérimentalement par des techniques électroniques, acoustiques et rhéologiques [45].

Dans le cas d'une pâte de ciment ordinaire, la prise a lieu généralement entre 2 et 6 heures après le gâchage, bien que la température et l'utilisation des adjuvants puissent accélérer ou retarder le phénomène. Pendant cette phase, la cinétique d'hydratation est gouvernée par le processus de nucléation-germination [12].

1.5.1.4 Durcissement

Le durcissement correspond à la période de remplissage par des hydrates des volumes résiduels après prise. La matrice cimentaire devient alors de plus en plus rigide. Sur le plan structural, le durcissement a pour conséquences :

- la portlandite et les C-S-H externes sont intensivement formés, dirigés vers des espaces vides et gorgés d'eau, conduisent à un réseau 3D de plus en plus dense. Les cristaux de portlandite se forment massivement dans des espaces vides et peuvent atteindre une taille d'une centaine de μm (cf. paragraphe 1.3.2). La base du squelette est ainsi constituée entre 7 et 28 jours (figure 1.10(c)).
- au fur et à mesure que progresse l'hydratation, des produits de réaction se développent en taille et en masse, mais de nouveaux hydrates continuent de se former et à se déposer dans les espaces vides, initialement occupés par les aiguilles d'ettringite (figure 1.10(d)).

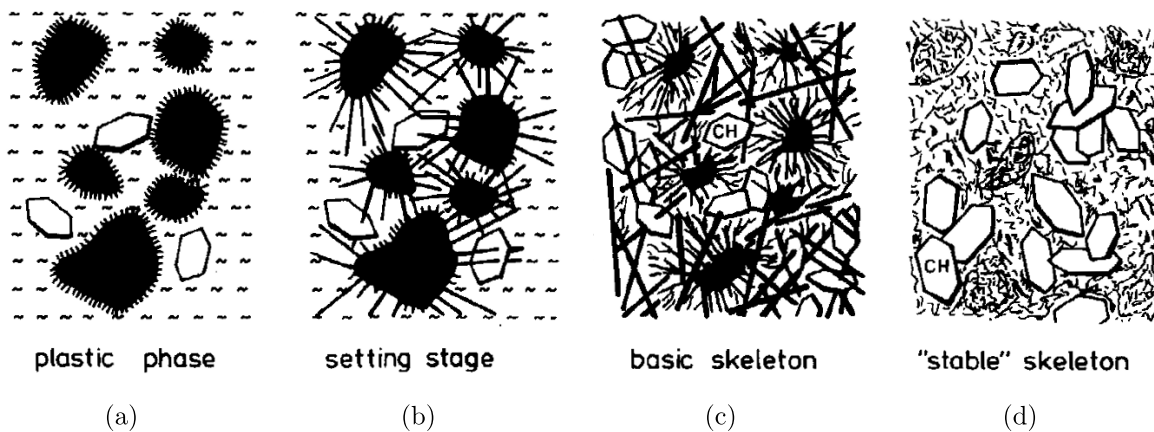


FIG. 1.10 : Formation et croissance des hydrates d'une pâte de ciment [111].

Pendant cette étape, la cinétique d'hydratation est gouvernée par la diffusion de l'eau à travers les couches d'hydrates [12]. D'ailleurs, c'est durant le durcissement que le décoffrage a généralement lieu et que des couplages forts entre hydratation et séchage peuvent se produire.

1.5.2 Description de la microstructure de la pâte de ciment durcie

La pâte de ciment durcissante est un milieu poreux dans lequel la formation des hydrates et la constitution de la microstructure dépendent fortement du degré d'avancement de l'hydratation et du rapport E/C initial. Ce milieu poreux regroupe des pores dont la taille varie de quelques Å (les nanopores) jusqu'à quelques mm (des vides d'air entrappés et des vides de l'air entraîné). On suppose qu'il y a une distribution continue de la taille des pores [49] que l'on peut classer en plusieurs modes poreux (évoluant au cours du processus d'hydratation). Une classification restreinte en fonction de la taille des pores, présentée dans le tableau 1.3 [94], est illustrée par la figure 1.11.

Nature	Diamètre ^{1,2}	HR ³	Description ²	Influence sur
Bulle d'air	0,1 - 1 mm		Bulles quasi-sphériques	Cycles gel-dégel
Pores capillaires (1)	50 nm - 10 µm	98	Grands capillaires	Résistance, durabilité
Pores capillaires (2)	10 - 50 nm	90	Petits capillaires	Résistance, durabilité, retrait à haute HR
Pores de gel Open-gel (3)	1 - 10 nm	20	Pores dans les C-S-H LD	Retrait, fluage
Dense-gel (4)	1, 2 nm	0	Pores dans les C-S-H HD	Retrait, fluage
Mono-layer (5)	< 0,5 nm	0	Pores intra-globule des C-S-H	Fluage

TAB. 1.3 : Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis [94].

LES BULLES D'AIR

Les pores vides sont dus aux inclusions d'air occlus créées pendant le malaxage ou d'air entraîné par les adjuvants (entraîneur d'air). Ils sont détectables par microscopie optique, et parfois à l'œil nu. Les pores vides ont une dimension moyenne de 100 µm mais pouvant être plus larges (jusqu'à quelques mm). En principe, les pores vides sont peu importants au regard des transferts hydriques, puisqu'ils ne peuvent pas se saturer d'eau (hors du domaine hygroscopique) [12]. Pourtant, en combinaison avec les fissures, ils peuvent tout de même rendre le matériau plus vulnérable aux attaques chimiques de l'environnement et à la diffusion des gaz (comme le CO_2 notamment).

LES PORES CAPILLAIRES

Les pores capillaires sont des vestiges des espaces intergranulaires de la pâte, représentant la partie du volume brut qui n'a pas été complètement remplie par les produits d'hydratation (espace résiduel entre des grains de ciment). Les pores capillaires sont de taille suffisamment grande (d'environ 10 nm à 10 µm) pour être observés au MEB, ainsi que détectables par porosimétrie par intrusion de mercure. Ce volume des pores capillaires dépend fortement du

1. Valckenborg *et al.* [186]

2. Jennings et Tennis [94]

3. Humidité relative en dessous de laquelle les pores sont vides d'eau

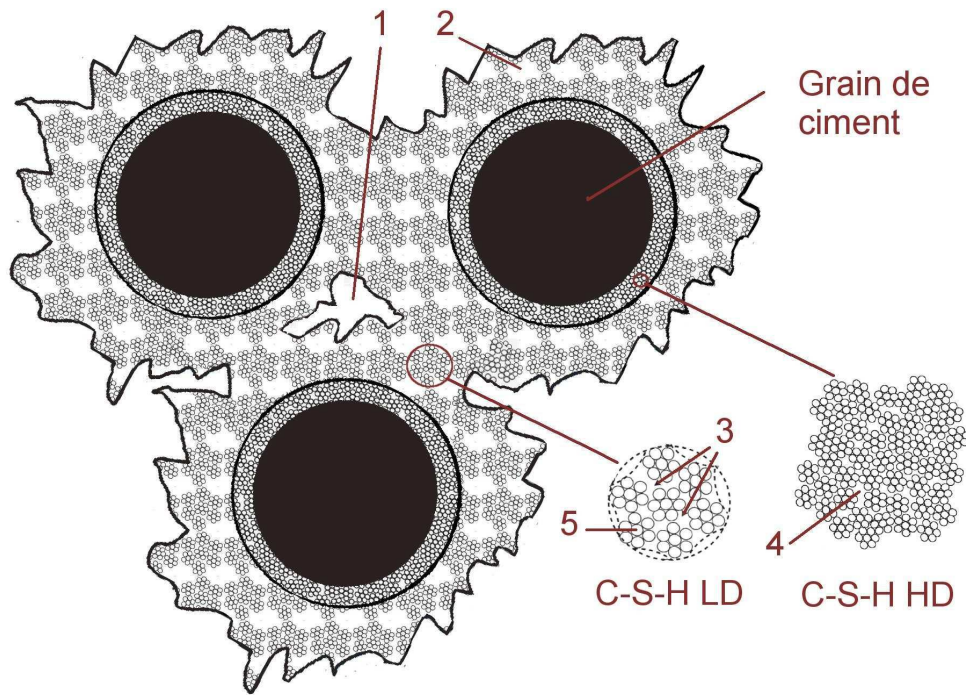


FIG. 1.11 : Représentation schématique des pores dans une pâte de ciment selon le modèle de Jennings (cf. tableau 1.3).

E/C , puisque plus ce rapport est élevé, plus les grains de ciment sont initialement écartés et l'espace à combler par les hydrates est important. Au cours de l'évolution de l'hydratation, cette porosité capillaire peut partiellement ou totalement disparaître.

LES PORES DE GEL

Les pores de gel ont un diamètre inférieur à 10 nm et ne sont pas observables par la microscopie électronique à balayage. Diamond *et al.* [46, 105] les classent en deux gammes principales :

- les grands pores des C-S-H ouverts (ou *open-gel* de diamètre d'environ 5 nm) existent dans le gel des C-S-H externes (LD). Ils présentent la porosité intrinsèque aux hydrates formés qui occupent approximativement 28 % du volume total de C-S-H [12, 175, 176].
- les pores des C-S-H denses ou *dense-gel* situés dans les C-S-H internes (HD), ils représentent la porosité dans la partie haute densité (HD) des C-S-H et ont un diamètre autour de 1, 2 nm.

La frontière entre les pores capillaires et les pores de gel est délicate. Le classement entre la porosité capillaire et la porosité du gel est parfois un choix arbitraire, vu qu'il y a une continuité de la distribution de la taille des pores. De plus, ayant un caractère évolutif, la fraction de chaque classe de pores peut être modifiée durant l'hydratation, notamment une partie des pores capillaires sera transformée en porosité des hydrates. Cet aspect se traduit par l'existence d'un seuil de dépercolation de la porosité capillaire [29, 88]. Ce seuil est souvent associé à une chute brutale de la perméabilité de la pâte de ciment [164]. Le phénomène peut être interprété comme une transformation de la microstructure : avant cette transformation, le réseau capillaire est continu. Il est alors possible d'aller d'un endroit à l'autre sans avoir à traverser les amas d'hydrates ; après cette formation, ce n'est plus possible puisqu'il faut obligatoirement traverser des amas d'hydrates dont la taille des pores est 100 à 1000 fois inférieure à celle des pores capillaires. L'interconnexion des pores capillaires est donc une caractéristique importante vis-à-vis de la durabilité des matériaux cimentaires. Elle conditionne notamment leur perméabilité.

1.5.3 Paramètres microstructuraux (indicateurs de durabilité)

Comme la portlandite (cf. paragraphe 1.3.2), les propriétés liées à la microstructure jouent un rôle fondamental dans la prédiction de la durabilité du matériau et de la structure, notamment la porosité ouverte du matériau qui est véritablement un indicateur de la qualité du matériau, aussi bien vis-à-vis de la durabilité que de la résistance moyenne à la compression d'ailleurs. Il existe plusieurs porosités qui diffèrent selon le protocole expérimental adopté pour la mesure. La porosité accessible à l'eau ϕ_E (mesurée par pesée hydrostatique selon le mode opératoire préconisé dans [146], cf. paragraphe 2.3.2), est la technique la plus simple. Cependant, la porosité accessible à l'eau ne reste qu'un indicateur de durabilité global. Il convient également d'avoir accès à des données microstructurales comme la distribution des tailles de pore, la connectivité et la tortuosité du réseau poreux. La porosimétrie par intrusion de mercure donne accès, partiellement et généralement qualitativement, à ces paramètres complémentaires. Cette méthode est donc très intéressante, en gardant à l'esprit tout de même qu'elle sous-estime la porosité réelle, puisque la porosité accessible au mercure ϕ_{Hg} représente seulement une gamme réduite des pores (cf. paragraphe 2.3.2).

1.6 Facteurs influençant le processus d'hydratation

Le processus d'hydratation du ciment est un phénomène complexe et de nombreux facteurs peuvent l'influencer.

1.6.1 Composition chimique du clinker

La composition chimique du clinker est un facteur qui conditionne l'hydratation du ciment car les différentes phases ne réagissent pas à la même vitesse (cf. figure 1.2(a)). Malgré la présence du gypse, l'hydratation de C_3A reste rapide et très exothermique. Concernant l'influence du gypse, il en existe une quantité optimale pour, qu'à la fin de la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate, il ne reste quasiment plus de C_3A anhydre. Ceci est bénéfique pour la durabilité du béton, puisque le C_3A représente un effet néfaste vis-à-vis des attaques sulfatique. D'autre part, la cinétique d'hydratation de C_2S est 10 fois plus lente que celle de C_3S [12]. Par conséquent, un ciment sera d'autant plus réactif qu'il se compose d'avantage de C_3S .

1.6.2 Finesse du ciment

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la relation entre la distribution des tailles des particules du ciment et la cinétique des réactions d'hydratation. Parmi ces travaux, citons ceux de Bezjak [38, 39], Knudsen [101], Bentz [25] et Waller [191]. Bentz *et al.* [29] ont fait des expériences montrant, qu'à quantité d'eau égale, plus la distribution des tailles de grains est fine et homogène, plus l'hydratation est rapide, et plus la chaleur d'hydratation dégagée est importante. La figure 1.12 illustre cet écart du degré d'hydratation pour deux ciments de finesse différente. Cependant, l'influence de la finesse sera moins marquée si le rapport E/C est faible.

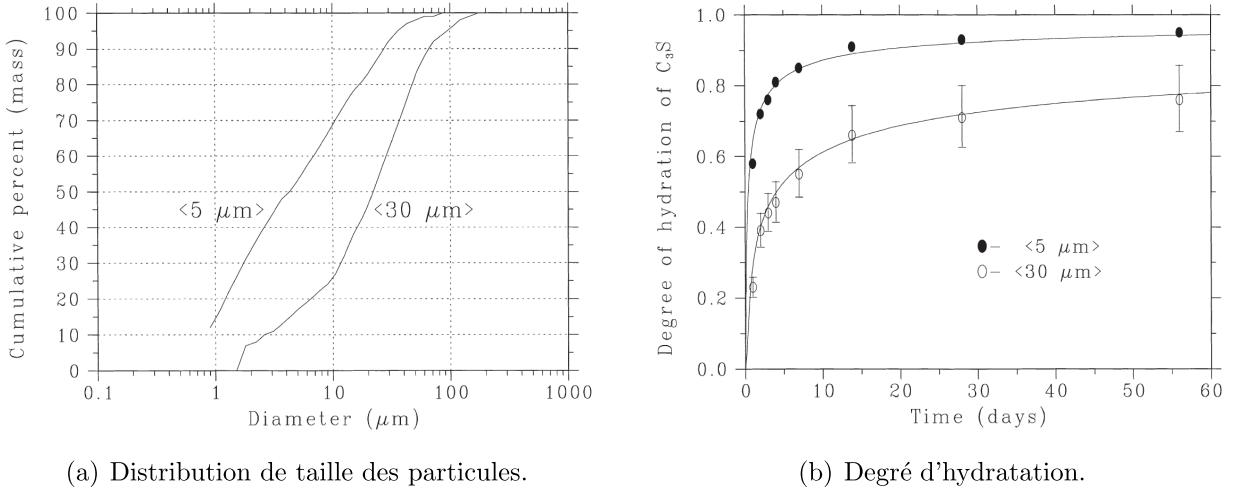


FIG. 1.12 : Influence de la finesse du ciment sur l'hydratation à 20 °C pour $E/C = 0,50$ [30].

1.6.3 Influence de la température

La température est un facteur important qui peut affecter l'hydratation sur plusieurs aspects. D'une part, en ce qui concernant la cinétique : compte tenu du caractère thermoactivé de l'hydratation, la température peut accélérer ou retarder les réactions entre l'eau et le ciment. En général, une température élevée peut accélérer la vitesse d'hydratation du ciment au jeune âge. À l'inverse, une réduction de température diminue la cinétique d'hydratation. Les réactions peuvent même s'arrêter si la température descend à moins de -10 °C et, dans ce cas là, il est nécessaire d'utiliser des adjuvants accélérateur de prise ou de chauffer l'eau de gâchage pour que la prise soit initiée. Plusieurs études [44, 56, 103, 185] ont montré que l'influence de la température sur la cinétique d'hydratation pouvait être traduite par la loi d'Arrhenius.

D'autre part, la nature chimique, la stabilité des hydrates, ainsi que la microstructure de la pâte, sont fortement modifiées par la température. D'après Lothenbach *et al.* [114], entre 5 et 30 °C, il y a peu de différence sur la morphologie des produits d'hydratation. À température plus élevée, Kjellsen *et al.* [99] ont observé que la morphologie de la portlandite dépendait fortement de la température : des plaquettes de portlandite apparaissent à température normale (20 °C), tandis que des amas très massifs se forment à une température plus élevée (50 °C). Néanmoins, ils n'ont pas observé une différence majeure sur la quantité de portlandite. Au-dessus de 40 °C, moins d'ettringite est observée et les aiguilles d'ettringite sont plus courtes. La conversion d'ettringite en monosulfoaluminate s'accélère avec l'augmentation de température et, à partir de 70 °C, l'ettringite n'est plus stable et seule la formation de la phase AFm est observée.

Quant à la formation des C-S-H, d'après Lothenbach *et al.* [114], aucune différence significative de la composition des C-S-H et de son rapport C/S n'a été signalée jusqu'à 50 °C, ce qui est en accord avec les études de Gallucci *et al.* [80]. Par contre, pour une température plus élevée, le rapport C/S augmente et le rapport H/S diminuent. Les C-S-H contiennent aussi plus d'ions SO_3^{2-} (adsorbés dans les feuillet) d'où des risques de gonflement d'ettringite qui sont différés dans le temps.

Enfin, l'hydratation à température élevée peut conduire à une précipitation compacte et violente d'hydrates, particulièrement des C-S-H HD. Les C-S-H formés sont plus denses, mais moins

homogènes. Pour un même rapport E/C et à un degré d'hydratation identique, la formation des C-S-H plus denses et la réduction de la fraction d'ettringite (dont le volume molaire est très important) ont pour conséquence un remplissage de la porosité capillaire moins efficace. Il s'ensuit à court terme, une résistance de la pâte qui se développe plus rapidement en raison d'une cinétique d'hydratation plus activée (loi d'Arrhenius) et de la formation de C-S-H plus denses. Cependant, à long terme, la résistance finale est réduite en raison d'une porosité capillaire plus grande et d'une microstructure plus hétérogène.

1.6.4 Rapport E/C initial

Du point de vue de la chimie des matériaux cimentaires, l'eau de gâchage joue un rôle essentiel pour le processus d'hydratation : elle fournit un milieu à la fois de dissolution et de dispersion des grains de clinker et surtout une source d'eau pour les réactions chimiques. L'influence du rapport E/C initial sur le processus d'hydratation est donc capitale. Il est bien connu que le degré d'hydratation à une échéance donnée est d'autant plus important que le rapport E/C est élevé. Cependant, certains auteurs ont signalé une tendance inverse : la vitesse initiale de l'hydratation est plus rapide à faible E/C [26, 82]. Ce phénomène est expliqué par le fait, qu'à faible rapport E/C , la concentration en ions Ca^{2+} au sein de la phase liquide va plus rapidement atteindre une valeur critique permettant la saturation de la solution interstitielle et la précipitation des hydrates (cf. paragraphe 1.2.2.3). De surcroît, plus le rapport initial E/C est petit, plus le dégagement de chaleur au sein du matériau au jeune âge est violent, d'une part, puisque les réactions chimiques ont un avancement plus élevé et, d'autre part, car il est bien connu que l'eau a une capacité thermique plus faible que les autres constituants des matériaux cimentaires. Compte tenu que l'hydratation présente un caractère fortement exothermique, cette augmentation de température au jeune âge a un effet accélérateur.

Le E/C semble être un paramètre très influant sur la valeur finale prise par le degré d'hydratation. Plusieurs chercheurs ont proposé des formules pour calculer le degré d'hydratation final en se basant uniquement sur le E/C initial. Citons les travaux de Powers et Brownyard [163] et Taylor [176]. À partir du modèle de Powers, Hansen [86] a proposé une valeur minimale de $E/C = 0,42$ pour une hydratation complète du ciment Portland ordinaire. Cette valeur théorique, qui représente une limite stœchiométrie de l'hydratation, est basée sur la prise en compte de la quantité d'eau nécessaire pour les réactions d'hydratation (eau chimiquement liée) et celle servant au remplissage de la porosité des hydrates, notamment des C-S-H (eau physiquement liée).

En ce qui concerne l'aspect microstructural, plusieurs recherches ont indiqué un réseau poreux plus fin pour un rapport E/C plus petit. D'ailleurs le rapport E/C initial influence directement le seuil de dépercolation de la porosité capillaire. Le tableau 1.4 [164] présente la durée d'hydratation nécessaire (en fonction du rapport E/C) pour que le réseau capillaire soit interrompu. Avec la figure 1.13, il est possible de voir que le degré d'hydratation associé à la dépercolation de la porosité capillaire augmente avec le rapport initial E/C . Quand le rapport E/C dépasse 0,7, le réseau capillaire sera toujours connecté, quelque soit l'âge et le degré d'hydratation de la pâte de ciment.

En accord avec cette idée et en utilisant un modèle de percolation, Bentz et Garboczi [28] ont illustré la variation de la fraction des capillaires interconnectés en fonction du degré d'hy-

Rapport E/C	Temps de dépercolation
0,40	3 jours
0,45	7 jours
0,50	14 jours
0,60	6 mois
0,70	1 an
plus de 0,70	impossible

TAB. 1.4 : Effet du E/C sur le remplissage progressif de la porosité capillaire d'une pâte de ciment CEM I [164].

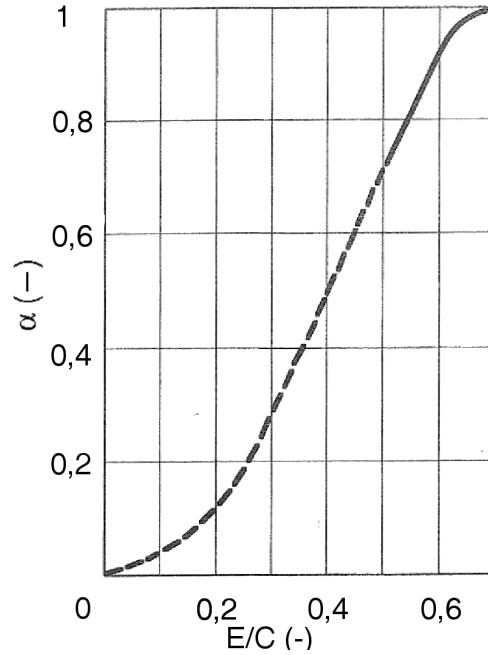


FIG. 1.13 : Relation entre le rapport E/C et le degré d'hydratation pour lequel le réseau capillaire devient discontinu [164].

hydratation pour différents rapports E/C de pâtes de C_3S (figure 1.14(a)). Remarquons que le degré d'hydratation, pour lequel la fraction connectée s'annule, diminue quand le rapport E/C décroît. En exprimant la fraction de pores connectés en fonction de la porosité capillaire, il est possible d'obtenir une courbe maîtresse illustrant une unique dépendance de cette fraction par rapport à la porosité capillaire. On note aussi pour les pâtes de C_3S étudiées, et quelque soit le E/C , qu'en dessous d'une valeur critique de porosité capillaire de 18 %, les pores capillaires ne sont plus connectés (figure 1.14(b)).

Le E/C exerce aussi une influence sur la taille des hydrates [12]. À titre d'exemple, la taille moyenne des cristaux de portlandite, mesurée par microscopie électronique à balayage, augmente en fonction du temps d'hydratation et du rapport E/C des pâtes de ciment (cf. tableau 1.5) :

Finalement, il convient de noter que, pour un matériau à faible E/C , les grains de ciment sont initialement très proches. L'influence de la quantité d'eau se traduit cette fois-ci par un manque d'espace disponible entre les grains de ciment pour former les nouveaux hydrates. L'hydratation est alors gênée.

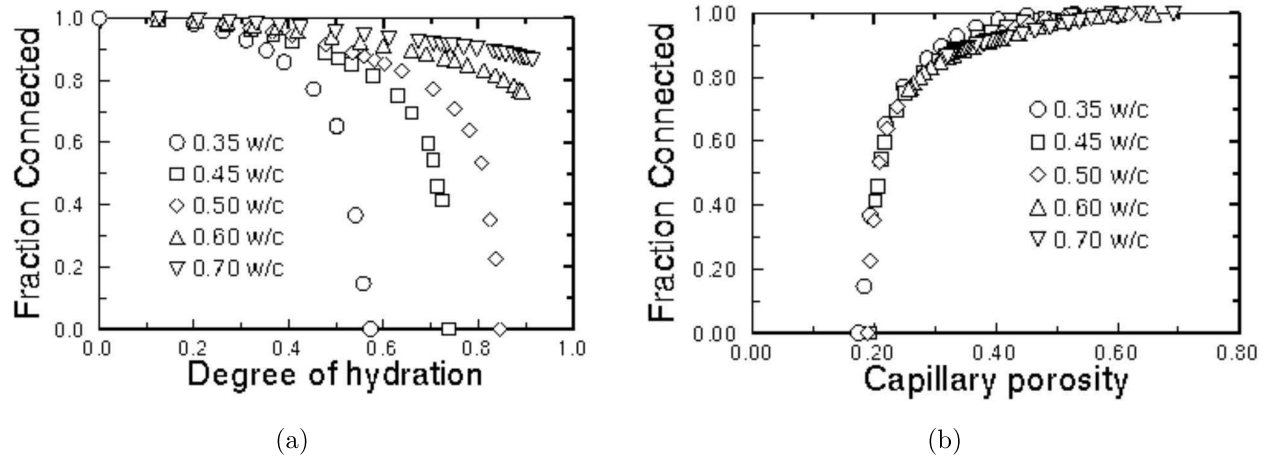


FIG. 1.14 : Interconnexion du réseau des pores capillaires des pâtes de C_3S , modèle basé sur la théorie de la percolation [28].

Rapport E/C	1 mois	2 ans
0,25	4 - 10 μm	8 - 15 μm
0,35	10 - 20 μm	10 - 30 μm
0,45	10 - 30 μm	20 - 40 μm
0,60	80 - 100 μm	100 - 120 μm

TAB. 1.5 : Taille moyenne des cristaux de portlandite en fonction de l'âge et du rapport E/C , pâtes de ciment CEM I du Teil [57].

1.6.5 Humidité relative interne

À mesure que les réactions se poursuivent, l'eau est continûment consommée par les réactions d'hydratation et la teneur en eau diminue. On parle de phénomène d'auto-dessiccation. La diminution de cette eau libre freine le processus de dissolution-précipitation. Pour mettre en évidence cette influence, Jensen *et al.* [95] ont étudié séparément l'hydratation des phases du clinker pour différentes valeurs d'humidité relative. Les auteurs ont observé que les minéraux étaient influencés de façon différente par l'humidité relative : l'hydratation de C_2S est plus sensible à une basse humidité relative que celle de C_3S qui est à son tour plus sensible que celle de C_3A . Les humidités relatives limites correspondant à l'arrêt de l'hydratation de C_2S , C_3S et C_3A sont respectivement de 90, 85 et 60 % [95].

Patel *et al.* [153] ont montré que l'hydratation du ciment était fortement réduite quand l'humidité relative interne passe en dessous de 80 %. Ceci est aussi énoncé par Xi *et al.* [196], ainsi que par van Breugel [49] dans son modèle HYMOSTRUC (cf. figure 1.15).

Enfin, d'après Adam *et al.* [4], en dessous d'une humidité relative interne de 70 %, l'hydratation du ciment est complètement stoppée.

1.6.6 Conditions de cure

Beaucoup d'études ont été menées pour analyser l'influence de l'humidité relative extérieure sur l'hydratation. Bentz et Snyder [33, 173] ont effectué des expériences pour comparer la

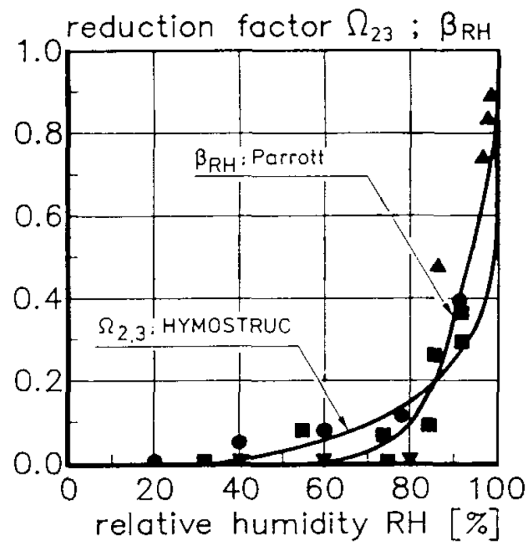


FIG. 1.15 : Influence de l'humidité relative sur la cinétique d'hydratation.

cinétique d'hydratation des bétons (*CEM V*, $E/C = 0,3$ et $0,4$) pour différentes conditions de cure : dans un environnement saturé (cure humide), en conditions endogènes et en exposant le matériau une humidité relative de 90 %. Dans tous les cas, il a été observé que les éprouvettes hydratées en conditions endogènes donnaient un degré d'hydratation plus faible que celles ayant subi une cure humide. Ceci s'explique par un apport d'eau de l'extérieur pendant la cure. Cet effet devient d'autant plus évident dans le cas d'un rapport $E/C < 0,4$ (cas où l'eau peut être en défaut pour un CEM I). Pour les éprouvettes exposées à $HR = 90\%$ (après une courte cure humide à $HR = 100\%$), l'hydratation est drastiquement ralentie une fois que toute l'eau libre est consommée et/ou évaporée.

En somme, l'influence de l'humidité relative interne et des conditions de cure sur l'hydratation rendent l'étude des couplages entre hydratation et dessiccation précoce indispensable, notamment pour optimiser les conditions de cure afin que le parement et la zone d'enrobage soit la plus durable possible.

1.7 Utilisation d'ajouts minéraux

De nos jours, il n'est pas rare d'incorporer au béton des ajouts qui, une fois combinés au ciment Portland, influencent les propriétés du béton durci par action hydraulique et/ou pouzzolanique. Les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, la fumée de silice et les pouzzolanes naturelles en sont des exemples courants.

La fumée de silice est un résidu de l'industrie de fabrication du silicium et de ferro-silicium obtenus par réduction du quartz. Composée de dioxyde de silicium amorphe qui s'échappe de la chaîne de fabrication sous forme de fumée et qui est récupéré dans des filtres électrostatiques, elle se présente sous forme de fines particules sphériques d'une taille inférieure à $10\ \mu\text{m}$ et hautement pouzzolaniques. Sa surface spécifique est donc extrêmement élevée : de l'ordre de $20.000\ \text{m}^2\text{kg}^{-1}$ contre environ $350\ \text{m}^2\text{kg}^{-1}$ pour le ciment. Sa masse volumique est d'environ $2,2\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Le laitier granulé de haut fourneau est un produit non métallique composé essentiellement de silicates et d'aluminosilicates de calcium. Le laitier provient de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il est obtenu par refroidissement brutal à l'eau du métal en fusion pour former des particules vitreuses granulées qui sont broyées à une finesse proche de celle du ciment. Le laitier présente des propriétés hydrauliques.

Les cendres volantes, également appelées cendres pulvérisées de combustible, sont des cendres recueillies par les installations de dépoussiérage (électrostatiques ou mécaniques) des fumées des centrales thermiques à charbon. Selon la nature du charbon utilisé, la cendre volante peut être sulfo-calciue (combustion de la lignite) et à caractère hydraulique ; on parle alors de cendres volantes de classe *C* (d'après la classification américaine ASTM C 618-94) présentant une teneur en *CaO* supérieure à 20 %. Si la cendre volante provient de la combustion de la houille, elle est alors silico-alumineuse et à caractère pouzzolanique. Désignée alors comme étant de classe *F*, elle contient moins de 10 % de *CaO*.

L'utilisation de la fumée de silice peut avoir des effet accélérateurs sur l'hydratation du ciment. Du fait de sa surface spécifique légèrement plus grande que le ciment ($20000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$), elle sert de site de nucléation et de germination des hydrates, notamment des C-S-H [191].

Au contraire, l'hydratation du clinker contenant du laitier peut être plus longue que celle des ciments classiques. La cinétique d'hydratation est dépendante de la réactivité du laitier et de son pourcentage dans le mélange selon Bouzoubaâ et Foo [48]. Cet effet peut avoir une incidence sur la durée de cure (en particulier si une importante proportion de laitier, par exemple 40 % ou plus, est substituée au clinker). Dans le cas des cendres volantes, son influence sur l'hydratation est complexe, car elles peuvent à la fois accélérer et retarder l'hydratation. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse essentiellement à l'utilisation des cendres volantes de classe *F* dans le béton, puisqu'il s'agit d'un des ajouts cimentaires les plus courants sur le marché et dont l'usage est le plus répandu.

1.7.1 Cendres volantes de classe *F*

La cendre volante est connue comme étant le plus grand déchet industriel : plus de 70 Mt sont produites chaque année aux États-Unis (d'après l'Association américaine des cendres et du charbon). Bien qu'en France l'énergie nucléaire ait remplacé de nombreuses centrales thermiques, des cendres volantes sont encore produites en grande quantité. EDF produit environ 700 kt de cendres volantes par an écoulées dans les cimenteries. Au niveau mondial seulement un tiers de ces déchets minéraux est réutilisé.

L'incorporation des cendres volantes dans le béton est connue aux États-Unis depuis les années 1930 pour réduire la chaleur d'hydratation lors de la construction des barrages. Son emploi est de plus en plus courant puisqu'il représente de nombreux avantages tels que la minimisation et l'élimination des résidus industriels, un faible taux de dégagement de chaleur d'hydratation, une augmentation de l'ouvrabilité tout en réduisant la quantité d'eau de gâchage (plus faible demande en eau que le ciment) et une réduction de la demande en ressources naturelles pour la fabrication du ciment. Moyennant un usage judicieux, ces ajouts cimentaires permettent même au béton d'avoir des propriétés mécaniques et une durabilité améliorées. Il convient aussi de souligner un bénéfice écologique non-négligeable : la diminution de l'émission de CO_2 dégagé

par la fabrication du ciment et la réduction de l'effet de serre (étant donné que pour chaque tonne produite de clinker, environ une tonne de CO_2 est émise dans l'atmosphère [48, 142]). Comme la production mondiale de béton est en moyenne de deux milliards de tonnes par an, le remplacement de 30 % du ciment par les ajouts minéraux pourrait drastiquement réduire l'émission de CO_2 au niveau mondial.

Les cendres volantes sont des particules sphériques. Elles ont une finesse assez élevée : la plupart des particules ont un diamètre compris entre moins de 1 μm et 100 μm . Leur surface spécifique se situe généralement entre 2500 et 6000 $cm^2.g^{-1}$ (légèrement supérieure à celle du ciment) et la cendre volante peut donc jouer un rôle de filler (lorsqu'elle est plus fine que le ciment). Pour rappel, la masse volumique absolue de la cendre volante se situe autour de 2,2 $g.cm^{-3}$ contre 3,15 $g.cm^{-3}$ pour le ciment CEM I. La réactivité des cendres volantes est influencée par sa composition chimique et par la finesse des grains. Il est reconnu que les particules de taille supérieure à 45 μm sont très peu réactives dans des conditions normales [138].

En pratique, les cendres volantes sont incorporées dans le ciment suivant deux façons : remplacement partiel du ciment par des cendres volantes (ajout à la formule) ou utilisation d'un ciment qui contient déjà des cendres volantes (CEM II, CEM IV et CEM V). Les cendres volantes peuvent aussi remplacer des granulats. Pour ce dernier type de remplacement, on parle d'addition, tandis que si le ciment est remplacé par des cendres volantes on parle de substitution.

1.7.2 Activité des cendres volantes

1.7.2.1 Réactions pouzzolaniques

Les cendres volantes comportent des phases amorphes et d'autres bien cristallisées. L'analyse chimique nous montre que les cendres volantes de classe F se composent en moyenne de 50 - 55 % SiO_2 , de 20 - 30 % Al_2O_3 , de 8 - 10 % Fe_2O_3 et une petite quantité de CaO (3 - 10 %) [148]. L'analyse minéralogique relève la présence de 50 % à 90 % de particules amorphes (vitreuses), le reste étant constitué de phases cristallisées. Dans une cendre volante, seules les phases amorphes sont réellement réactives [24]. Elles sont désignées par $\tilde{S}$ et $\tilde{A}$ pour la silice et l'aluminium.

Dans un premier temps, la silice amorphe réagit avec la portlandite issue de l'hydratation du ciment pour former du silicate de calcium hydraté (C-S-H) [148]. Il est reconnu que la silice cristallisée (ou quartz) est chimiquement inerte. De la même manière, l'alumine amorphe est réactive, tandis que celle cristallisée n'est pas réactive. La phase ferrite, comme l'hermatite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 , ne participe pas aux réactions pouzzolaniques. La réaction silice-portlandite consiste à former des C-S-H suivant la stœchiométrie :



Plusieurs auteurs ont montré que ces hydrates issus des réactions pouzzolaniques étaient similaires à ceux de l'hydratation du clinker ; citons par exemple les travaux de Pietersen [157], Papadakis [148, 149], Waller [191] et Brouwers et Eijk [50, 51]. Cependant, les C-S-H formés ont un rapport C/S plus petit que ceux issus de l'hydratation du ciment et les concentrations

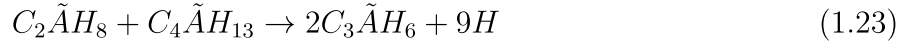
3. La notation des phases $\tilde{S}$ et $\tilde{A}$ issues des cendres volantes a pour but de les distinguer des phases « pures » du clinker, voir paragraphe 1.2.1.1.

des ions Al^{3+} , Fe^{3+} et K^+ dans la solution interstitielle peuvent être légèrement plus élevées au jeune âge.

L'alumine réagit aussi avec la portlandite pour former des aluminates :



Sachant qu'on a également :



Les trois équations précédentes se réduisent en :



Identiquement à l'hydratation du ciment en présence du gypse, $\tilde{A}$ réagit également avec CH et l'eau en formant de l'ettringite et, après épuisement du gypse, l'ettringite se convertit en monosulfoaluminates. D'autre part, la réaction directe entre la silice amorphe et le gypse n'est pas possible car le gypse est largement épuisée quand la pouzzolanité est active. Ce processus est résumé par la réaction (1.25) qui domine les systèmes chimiques riches en gypse.



Il est vraisemblable que les C-S-H issus de la réaction pouzzolanique, comme ceux issus de l'hydratation du ciment, adsorbent aussi une quantité d'eau (interfoliaire) qui n'est alors plus disponible pour la suite de l'hydratation du ciment. Ce constat est confirmé par Papadakis [148]. Cependant, l'auteur indique aussi que la quantité d'eau impliquée dans la réaction pouzzolanique reste très faible, au moins jusqu'à 3 mois d'hydratation.

1.7.2.2 Cinétique de l'activité pouzzolanique des cendres volantes

Dans le système des équations du paragraphe 1.7.2.1, l'action de l'alumine $\tilde{A}$ est initiée dès le malaxage. Par contre, le début de la réaction pouzzolanique, principalement due à SiO_2 amorphe (cf. équation 1.20), est observée tardivement (1 à 3 semaines après le gâchage).

PÉRIODE D'INCUBATION (1 - 3 SEMAINES)

Fraay *et al.* [77] et Bentz et Rémond [32] ont indiqué que la cendre volante est d'autant plus réactive que la solution est riche en alcalins. En même temps, Fraay a montré que le processus de dissolution de la silice augmentait significativement lorsque le pH était supérieur à 13,2, ce qui peut correspondre à un fort dosage en alcalins. Ceci correspond à un pH optimal pour la rupture des liaisons chimiques et pour la dissolution de la cendre. La période d'incubation peut alors être expliquée par la forte dépendance de la dissolution de la silice vis-à-vis de l'alcalinité de la solution interstitielle. Or, cette alcalinité, qui dépend du rapport eau/liant, n'augmente qu'après quelques jours d'hydratation pour que la portlandite se forme.

La solubilité de la silice augmente aussi en fonction de la température. Par contre, au moment du déclenchement des réactions pouzzolaniques (une dizaine de jours), les variations de température

dues au processus d'hydratation sont faibles. L'influence de la température sur les réactions pouzzolanique peut donc être considérée comme négligeable.

Après environ 14 jours d'hydratation, la précipitation des produits d'hydratation du ciment en couches fines sur les grains de cendres volantes peut empêcher la dissolution continue de la silice.

RÉACTIONS POZZOLANIKES À LONG TERME

À long terme les réactions pouzzolaniques sont ralenties, d'une part, par épuisement de la portlandite et d'autre part par réduction d'accessibilité au travers des couches d'hydrates. La progression ultérieure (à partir d'environ 90 jours) des réactions pouzzolaniques des cendres volantes de classe F est très lente. Dans le cas des bétons à haut (et très haut) volume de cendres volantes (taux de remplacement volumique du ciment dépassant 40 %, voire 70 %) Junyuan *et al.* [96], Berry *et al.* [37] ont rapporté que plus de 80 % du volume de cendres volantes restait intact après 90 jours (même 180 jours) d'hydratation. Dans le cas d'un remplacement d'un volume de ciment inférieur à 30 %, Fraay *et al.* [77] ont quantifié que plus de 50 % des cendres volantes initiales n'avait pas réagi au bout d'un an. De fait, les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont montré la présence de grains de cendre volante dans la matrice cimentaire : la plupart était entourée par les produits d'hydratation (1.16(b)), certains intacts restaient isolés par rapport à la matrice cimentaire.

De plus, la décroissance graduelle du pH en fonction du temps, dont une part est due à la consommation de la portlandite, retarde aussi les réactions pouzzolaniques.

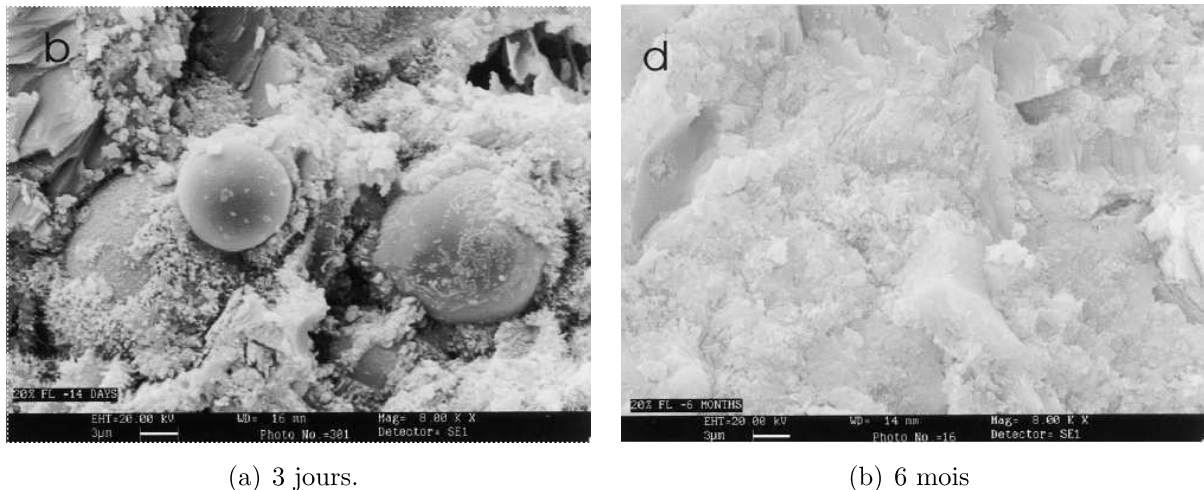


FIG. 1.16 : Hydratation d'une pâte où 20 % du ciment est remplacé par des cendres volantes [148].

1.7.2.3 Interaction entre l'activité pouzzolanique et la cinétique d'hydratation du ciment

EFFETS INHIBITEURS

Certaines cendres volantes, contenant des espèces organiques solubles dans l'eau, peuvent empêcher la précipitation des C-S-H issus du ciment et ainsi inhiber l'hydratation. D'autres

cendres volantes, riches en aluminates, consomment des ions Ca^{2+} pour former de l'ettringite (cf. équations 1.24 et 1.25), diminuant ainsi la concentration en calcium sur les couches extérieures des grains de clinker. Or, une concentration élevée est nécessaire pour déclencher la précipitation des hydrates à la suite de la période dormante.

La période d'incubation de l'activité pouzzolanique peut aussi être marquée par un développement ralenti de la résistance du ciment (notamment dans le cas de la substitution de cendres volantes au ciment). La raison principale est liée à la formulation du matériau vu qu'il y a moins de ciment disponible pour l'hydratation (effet dit de dilution), ceci alors que les réactions pouzzolaniques ne sont pas encore activées. À cela s'ajoute un effet portant sur l'exothermie de l'hydratation : l'utilisation des cendres volantes diminue la chaleur d'hydratation dégagée au jeune âge car moins de ciment est utilisé, l'hydratation du ciment est de ce fait plus faiblement thermoactivée [8, 107].

EFFETS ACCÉLÉRATEURS

On peut distinguer sur la figure 1.16(a) des particules sphériques de cendres volantes qui jouent le rôle de sites de nucléation et de germination pour les hydrates favorisant la cinétique d'hydratation. Afin que les cendres volantes aient un effet accélérateur, il faut toutefois que leur surface spécifique soit supérieure à celle du ciment.

1.7.3 Impact de l'activité pouzzolanique sur la microstructure

Des résultats sur pâtes de ciment par Feldman [74] et sur mortiers par Papadakis [148] ont montré que la substitution des cendres volantes au ciment avait pour effet un accroissement de la porosité totale entre 10 et 20 jours d'hydratation. Cela est dû à un effet de dilution bien connu : l'augmentation de la porosité est proportionnelle au taux de remplacement.

Après le déclenchement de l'activité pouzzolanique, par rapport au cas non substitué, la porosité totale reste toujours plus forte, en dépit de la réaction pouzzolanique qui ne peut pas compenser l'effet de dilution.

Si la cendre volante est utilisée pour remplacer le sable, la porosité reste la même au jeune âge par rapport au cas sans additions. Par contre, à long terme, une fois que l'activité pouzzolanique est activée, elle conduit à une porosité légèrement plus faible par rapport à celle de l'éprouvette normale [192] et surtout à une amélioration de la structure poreuse par diminution de la taille des gros pores et par abaissement de la connectivité du réseau poreux [48]. En conséquence, le matériau est moins vulnérable aux attaques des espèces délétères de l'environnement dues notamment à l'infiltration des ions chlorure et aux attaques sulfatiques. Par contre, l'activité pouzzolanique se traduit par une plus faible teneur en portlandite et donc à une plus forte sensibilité du matériau vis-à-vis de la carbonatation.

Dans la plupart des cas, moins de 40 % des particules de cendres volantes ont réagi au bout d'un an [37], c'est-à-dire que les réactions pouzzolaniques continuent de se produire et d'améliorer les propriétés du matériau pendant plusieurs années. Une utilisation rationnelle des cendres volantes permet un gain de résistance du matériau. D'après Papadakis [148], dans le cas du remplacement du sable, l'augmentation de la résistance due à la présence de cendres volantes est initiée dès 14 jours d'hydratation. Quand la cendre volante remplace le ciment (avec un

taux raisonnable) la résistance peut diminuer au jeune âge pour être compensée ensuite (après 90 jours). Au bout d'un an, la résistance des éprouvettes contenant des cendres volantes dépasse généralement celle de l'éprouvette non substituée (quelque soit le taux de substitution).

L'influence des cendres volantes sur le comportement mécanique et sur la microstructure fera l'objet d'une étude approfondie dans cette thèse. Il s'agira aussi d'identifier l'influence des phénomènes de dessiccation précoce sur la maturation et la structuration des matériaux contenant des cendres volantes.

1.8 Conclusion

Ce premier chapitre est une synthèse et un état des lieux du processus d'hydratation des matériaux cimentaires. L'analyse des réactions d'hydratation du clinker a permis de comprendre le mécanisme chimique. Les différentes étapes de la cinétique d'hydratation du ciment Portland ordinaire ont été détaillées et les produits qui leur sont associés ont été présentés. Les propriétés physiques des principaux produits d'hydratation (surtout les C-S-H) ont été précisées; elles seront utilisées dans le cadre des travaux de modélisation (hydratation et couplages entre séchage et maturation). .

L'attention a été portée sur la description de l'évolution de la microstructure du matériau au cours de son hydratation. L'existence de trois classes principales de pores (vides entrappés, pores capillaires et pores de gel) a été rappelée. Chaque classe porale peut être divisée en sous-classes. La porosité capillaire correspond à une gamme de pores très sensible vis-à-vis de l'évolution de l'hydratation. Une compréhension des changements de microstructure du matériau au cours de la maturation est indispensable pour identifier des lois d'évolution des paramètres de transferts (perméabilité) au cours de l'hydratation du matériau.

Les indicateurs de la durabilité des matériaux cimentaires sont, d'une part, des paramètres chimiques comme la teneur en portlandite et, d'autre part, des paramètres liés à la microstructure tels la porosité, la tortuosité et la connectivité du réseau poreux, ainsi que la distribution des tailles de pores. Ces indicateurs sont d'importance capitale vis-à-vis de la dessiccation de la zone d'enrobage, puisqu'ils gèrent les propriétés de transfert hydrique du matériau comme la perméabilité à l'eau liquide.

Il est apparu que le degré d'hydratation était le paramètre le plus pertinent qui permettait de suivre globalement l'hydratation du ciment. Par ailleurs, l'analyse des facteurs influençant l'hydratation (notamment l'effet de la consommation d'eau par les réactions chimiques) a permis de comprendre le rôle fondamental joué par la teneur en eau libre sur la cinétique d'hydratation. Ainsi, pour élaborer un modèle de couplage entre hydratation et séchage, le degré d'hydratation et la teneur en eau liquide au sein du matériau seront des paramètres à intégrer comme variables principales du problème.

Finalement, une étude sur l'utilisation d'ajouts minéraux (notamment des cendres volantes) a permis de recenser les réactions pouzzolaniques en jeu et l'interaction chimique qui existent entre l'activité pouzzolanique des additions et l'hydratation du clinker. À l'issue de ces réactions pouzzolaniques, des nouveaux C-S-H sont formés à la place de CH. Ceci implique un intérêt

en terme de durabilité du matériau, puisque la réserve de basicité du matériau (représentée par la présence de CH) diminue du fait de l'activité pouzzolanique des additions, ce qui rend le matériau plus sensible vis-à-vis de la carbonatation. Il sera proposé dans ce travail de thèse de modéliser les couplages existant entre hydratation et activité pouzzolanique, en particulier à l'issue du décoffrage lorsque les transferts hydriques interviennent et viennent freiner les processus de maturation du matériau.

Chapitre 2

Hydratation du ciment : aspects expérimentaux

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter une campagne expérimentale portant sur l'hydratation de pâtes de ciment et de mortiers contenant un ciment Portland ordinaire, et éventuellement des cendres volantes. Il s'agit aussi d'analyser le processus d'hydratation et de fournir des données de sortie nécessaires à la validation des modèles développés.

Les formules et le protocole de fabrication des matériaux étudiés, les techniques expérimentales employées sont présentés. Enfin, les résultats expérimentaux sont analysés.

2.2 Présentation de la campagne expérimentale d'hydratation

2.2.1 Données d'entrée : matériaux étudiés et formulation

Un ciment Portland ordinaire CEM I 52,5 HTS Le Teil a été utilisé pour la fabrication des pâtes de ciment. Les mortiers ont été fabriqués à partir du ciment CEM I 52,5 de Saint Vigor, de sable de Seine (0/4 mm) et de cendres volantes Silicoline®.

Les compositions chimiques des ciments ont été déterminées par analyse chimique élémentaire. La composition chimique des cendres volantes a été fournie par le fabricant. Ces valeurs sont rapportées dans le tableau 2.1.

Les deux ciments se caractérisent par leur haute teneur en silice et une faible teneur en C_3A . La composition minéralogique des deux ciments est calculée par la méthode de Bogue (cf. tableau 2.2). On constate que les compositions de ces deux ciments sont relativement proches.

À partir de cette composition minéralogique et en se basant sur la stœchiométrie des réactions d'hydratation (cf. équations R_{Gyp} à $R_{C_4AF}^c$ du paragraphe 3.3.1), il est possible d'estimer analytiquement la quantité d'eau qui serait chimiquement consommée lors de l'hydratation complète d'un gramme de ciment [15]. Cette quantité d'eau chimiquement liée est calculée à titre d'exemple pour le ciment Le Teil dans le tableau 2.3. Elle ne tient pas compte de l'eau

Constituant		CEM I Le Teil (%)	CEM I St Vigor (%)	Cendres volantes (%)
Oxyde de calcium	CaO	66,31	65,38	3,0
Silice soluble	SiO_2	21,55	20,54	50
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	2,87	3,59	29
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	2,42	4,13	8,5
Oxyde de sodium	Na_2O	0,17	3,59	0,7
Oxyde de potassium	K_2O	0,17	0,29	4,5
Oxyde de titane	TiO_2	0,17	0,19	1,0
Oxyde de magnésium	MgO	0,76	0,86	3
Anhydride sulfurique	SO_3	2,03	2,67	0,6
Oxyde de manganèse	MnO	0,01	0,07	0,5
Perte au feu à 1000 °C	PAF	2,24	1,24	2 - 5
Total des éléments dosés		100,19	99,98	99,29

TAB. 2.1 : Composition chimique des ciments CEM I 52,5 Le Teil et Saint Vigor, et des cendres volantes utilisés dans cette étude (exprimée en % massique).

Composant	Teneur massique Bogue (%)	
	Le Teil	St Vigor
C_3S	65,0	57,6
C_2S	17,3	17,8
C_3A	3,8	2,2
C_4AF	6,8	12,6
$\underline{C}\underline{S}H_{1/2}$	4,5	6,2

TAB. 2.2 : Composition minéralogique potentielle des ciments Portland utilisés (d'après la formule de Bogue [44])

physiquement liée qui joue un rôle de remplissage de la porosité des C-S-H (correspondant à classiquement à environ 28 % du volume des C-S-H). La masse de portlandite produite par l'hydratation complète d'un gramme de ce même ciment est aussi estimée à partir de l'équation (3.59).

2.2.2 Confection des éprouvettes

Les pâtes de ciment sont utilisées pour étudier la microstructure et quantifier les hydrates formés au cours de l'hydratation du ciment. Les pâtes de ciment permettent en effet d'obtenir une plus faible dispersion des résultats par rapport aux bétons ou aux mortiers. De plus, les granulats ne sont pas utilisés, ce qui permet d'éviter notamment l'influence des auréoles de transition sur les propriétés de transfert. Ainsi, trois pâtes de ciment ont été gâchées avec des rapports E/C de 0,35, 0,45 et 0,60. Elles sont dénommées respectivement par CO, CN et CP.

Pour l'étude de l'activité pouzzolanique des cendres volantes, des mortiers sont fabriqués avec des formules de base : rapport massique $E_0/C = 0,4$ et $0,5$ et S/C (sable/ciment) fixé à 2. Les cendres volantes sont ensuite utilisées en remplacement volumique du ciment ou du sable.

Composant anhydre	Composition de Bogue (%)	Masse d'eau nécessaire	Masse CH produite
		Pour 100 g de ciment	
C_3S	65,0	15,6	27,3
C_2S	17,3	3,6	2,3
C_3A	3,8	1,5	-
C_4AF	6,8	2,5	-
$\underline{CSH}_{1/2}$	4,5	-	-
Σ	97,4	23,3	29,5

TAB. 2.3 : Calcul de la masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de 100 g du ciment CEM I Le Teil et calcul de la masse correspondante de CH produite.

Les taux de remplacement du ciment sont $CV(C) = 0 \%$, 20% , 30% ou 40% . Ceux du sable sont $CV(S) = 0 \%$, 5% , 10% ou 15% (E/C constant). **Ces mortiers sont désignés dans la suite par $CV(S)$ et $CV(C)$ suivi par le taux de remplacement correspondant.**

Le principe de la formulation des mortiers est de conserver le volume total de la phase solide afin d'assurer la stabilité du squelette granulaire. La figure 2.1 illustre des profils gammaden-simétriques de densité sur quelques formules de mortier après 24 heures de cure (éprouvettes maintenues verticalement). On observe qu'il n'y a pratiquement pas de ségrégation même dans le cas du remplacement maximal du ciment par les cendres volantes, c'est-à-dire $CV(C) = 0,4$.

Le remplacement du ciment est profitable pour l'environnement, car il permet de diminuer la part du clinker et de réduire le bilan carbone du matériau. Le remplacement du sable (chimiquement inerte) a pour objectif scientifique de mettre en évidence l'impact de l'action pouzzolanique sur la microstructure et les propriétés de transfert du matériau.

Toutes les éprouvettes (qu'elles correspondent à des pâtes de ciment ou à des mortiers) sont fabriquées suivant le protocole de malaxage suivant :

- les constituants sont pesés avec une balance de précision de 0,01 g. L'eau de gâchage est à une température $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$,
- avant d'ajouter l'eau, le ciment (ou le mélange entre ciment, sable et cendres volantes dans le cas des mortiers) est préalablement malaxé à sec pendant 2 minutes à l'aide d'un agitateur pour obtenir une homogénéité optimale,
- après l'ajout d'eau aux fines, le malaxage dure 5 minutes, réparties en deux séquences de 2 minutes. La première est effectuée à faible vitesse ($560 \text{ tours.min}^{-1}$), suivie par 1 minute d'arrêt et de raclage des bords, alors que la deuxième phase est réalisée à une vitesse plus rapide ($1120 \text{ tours.min}^{-1}$).

Les pâtes de ciment ainsi gâchées sont coulées dans des bouteilles cylindriques en P.V.C. ($h = 14 \text{ cm}$ et $\phi_{int} = 7,0 \pm 0,1 \text{ cm}$). Afin de limiter la ségrégation avant la prise, ces moules sont mis en rotation pendant 24 heures comme le montre la figure 2.2.

Quant aux mortiers, ils sont coulés dans des moules en carton cylindrique ($h = 14 \text{ cm}$ et $\phi_{int} = 7 \text{ cm}$) et emballés dans du film alimentaire. Les échantillons sont conservés dans une

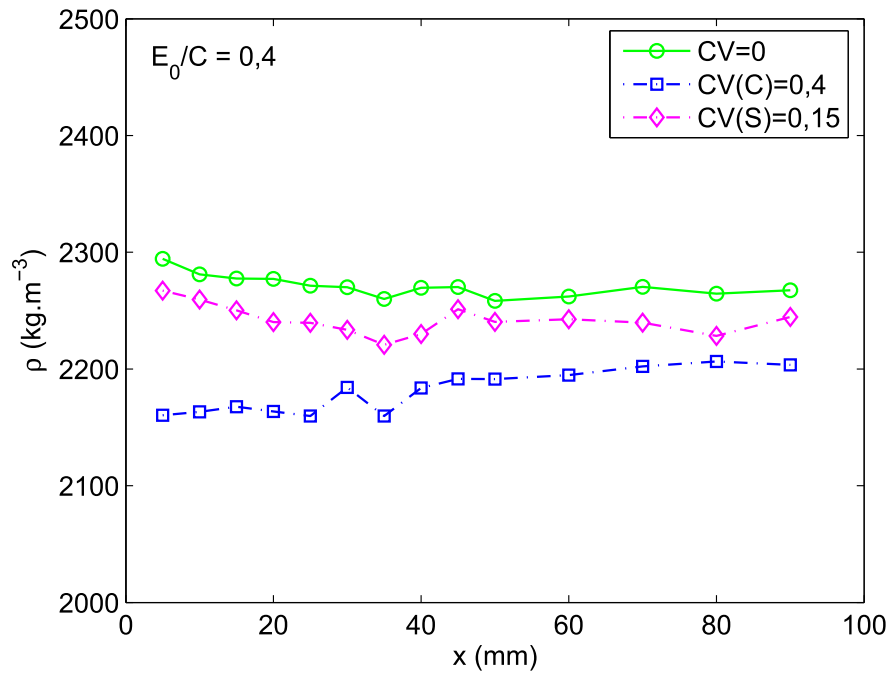


FIG. 2.1 : Profils gammadensimétriques de densité mesurés après 24 heures de cure sur trois formules de mortier.



FIG. 2.2 : Fabrication des éprouvettes de pâtes de ciment dans des moules P.V.C. en rotation.

salle de laboratoire conditionnée en température à : $T = 20 \pm 1$ °C. De plus, les éprouvettes de mortier sont conservées dans une enceinte à HR = 100 % jusqu'aux échéances de mesure.

Les échéances suivantes de fin de cure 1, 2, 4, 9, 16, 30, 90 et 200 jours sont choisies pour les pâtes de ciment. La dernière échéance est considérée comme représentant un état d'hydratation stabilisé (état dit de référence).

Les échéances de cure à 3, 7, 10, 14, 28, 56 et 100 jours sont sélectionnées pour les mortiers. On remarque que plusieurs échéances sont choisies pour encadrer les 10 premiers jours de cure afin de mettre en évidence l'effet de l'activité pouzzolanique qui se déclenche plus tardivement que l'hydratation.

Précisons que des conditions de conservation de cure endogène ont été choisies afin de mettre en évidence les paramètres qui contrôlent intrinsèquement l'hydratation (sans apport d'eau extérieur observé pendant les cures humides).

2.2.3 Prétraitement des éprouvettes

À l'échéance souhaitée, l'hydratation du matériau doit être bloquée pour procéder à des analyses par porosimétrie par intrusion de mercure et par analyse thermique. Plusieurs techniques de prétraitement sont alors possibles :

- le séchage standard sous vide à 45 °C en présence de gel de silice sec pendant 14 jours [179],
- le séchage en étuve à 105 °C [104, 147],
- l'échange eau-alcool [91, 100, 177],
- méthode du D-drying (séchage sous vide à -79 °C) [59, 60],
- la cryosublimation (ou la lyophilisation) [79, 197].

Dans le cadre de ce travail, la technique de la cryosublimation a été retenue pour les échantillons destinés aux analyses par ATG ou par porosimétrie par intrusion de mercure. Cette technique de prétraitement présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes et elle répond parfaitement à nos objectifs. D'abord, la cryosublimation permet d'arrêter de façon quasi-instantanée l'hydratation par une immersion des échantillons (de quelque mm³ après concassage) dans l'azote liquide à température de -196 °C. Ensuite, le séchage sous vide pendant 72 heures dans le cryosublimateur s'effectue très progressivement sans détériorer la microstructure (ce qui n'est pas toujours le cas pour les prétraitements par étuvage par exemple [79]). A la fin du prétraitement, le matériau cimentaire ne contient plus que 1 à 5 % d'eau, ce qui est extrêmement faible.

2.3 Mesures réalisées sur les pâtes de ciment

Deux séries de mesures ont été réalisées parallèlement en vue de suivre :

- l'évolution du degré d'hydratation et de la production des différents hydrates (CH et C-S-H),
- l'évolution de la microstructure du matériau en fonction de l'avancement de l'hydratation.

2.3.1 Mesure du degré d'hydratation par analyse thermique

Parmi les techniques expérimentales évoquées au paragraphe 1.4 du chapitre I, les méthodes fondées sur l'analyse thermique ont été retenues en raison de leur commodité et de la rapidité d'obtention de résultats. Cette méthode suppose une relation linéaire entre la quantité d'eau chimiquement liée et le degré d'hydratation du ciment. Cette hypothèse ayant été validée par plusieurs études. D'une part, au regard des résultats bibliographiques, une relation quasi-linéaire a été observée entre les mesures du degré d'hydratation par diffraction des rayons X quantitative (QXDA) et les mesures du degré d'hydratation fondées sur la mesure thermique de la quantité

d'eau non-évaporable [61]. D'autre part, une bonne concordance a également été soulignée entre la mesure du degré d'hydratation à partir de la quantité d'eau chimiquement liée et les mesures par analyse d'images (cf. paragraphe 1.4.2.2 au sujet des méthodes de quantification du degré d'hydratation). On distingue deux types de mesure, appartenant à la famille des mesures thermiques, qui permettent d'avoir accès au degré d'hydratation : l'ATG et la mesure de la perte au feu à partir d'un four.

L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)

L'ATG consiste à suivre en continu les variations de la masse d'un échantillon soumis à une variation de température entraînant une déshydratation et une décarbonatation progressives du matériau. L'interprétation des résultats est facilitée par la courbe dérivée (DTG) qui permet de distinguer les différents modes de déshydratation et/ou de décarbonatation.

Pour notre étude, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec un analyseur thermique NETZSCH STA 409E en suivant le mode opératoire suivant :

- prise d'essai de l'ordre de 160 mg dans un creuset en platine,
- chauffage continu de 25 °C à 1150 °C à 10 °C.min⁻¹ sous balayage d'air (80 mL.min⁻¹).

Un exemple de courbe typique de l'essai d'ATG sur une pâte de ciment est donné par la figure 2.3. On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon durant l'essai :

- la première perte de masse se situe entre 25 °C et 400 °C. C'est principalement le résultat de la perte d'eau libre et de la déshydratation de plusieurs hydrates (C-S-H, ettringite, AFm, etc., cf. tableau 2.4). À noter qu'il est très délicat de distinguer les différentes modes de déshydratation dans cette plage de température.
- la deuxième perte de masse correspond à la déshydroxylation de CH, observée entre 450 et 560 °C.
- la troisième perte de masse a lieu après 600 °C et continue jusqu'à 1150 °C. Elle correspond à la décarbonatation du calcium des granulats et du ciment et/ou des carbonates de calcium issus de la carbonatation des hydrates (essentiellement CH et C-S-H).

Composants	Température de décomposition (°C)
C-S-H	110 - 130
Ettringite	130
AFm	200
Gypse	144 perte de 1 ^{1/2} H ₂ O
	167 perte de 1/2 H ₂ O
C ₃ AH ₆	330
C ₂ AH ₈	180
C ₄ AH ₁₃	270
Portlandite	450 - 460
Calcite de carbonatation	650 - 750
Calcite du clinker	850 - 920

TAB. 2.4 : Températures de décomposition des produits d'hydratation, extrait de Mounanga [129].

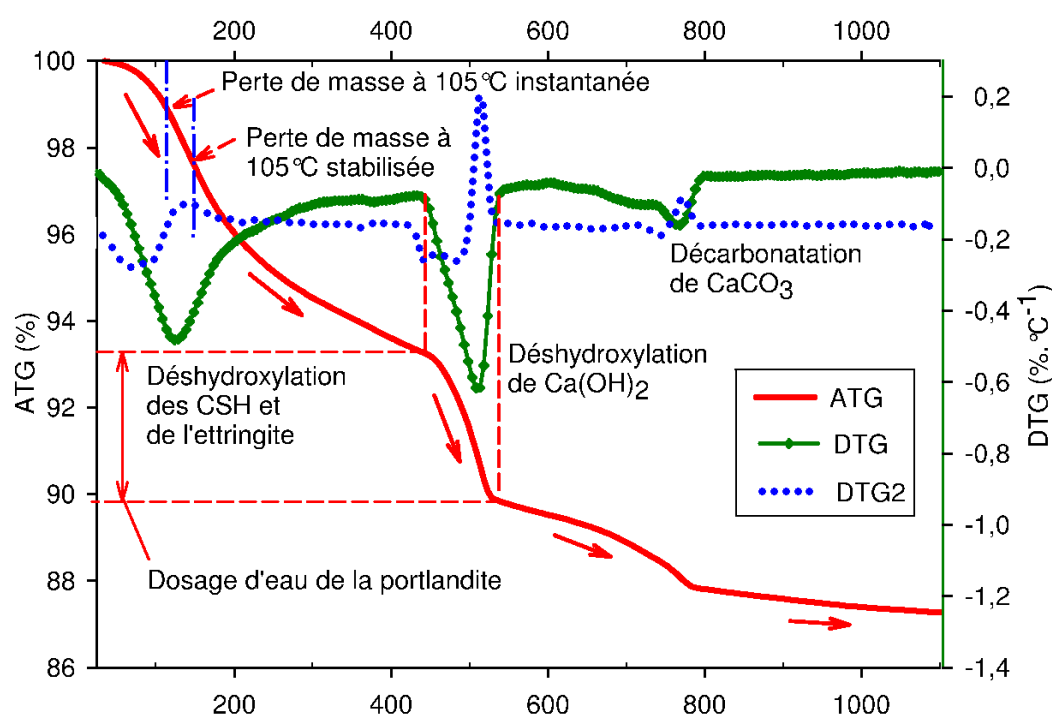


FIG. 2.3 : Exemple de courbes d'analyse thermique obtenues sur la pâte de ciment CN à 1 jour d'hydratation.

LA MESURE DE LA PERTE AU FEU (PAF)

Utilisant le même principe que l'ATG, il est possible de reproduire l'analyse thermogravimétrique par une simple mesure de perte au feu dans un four en réglant sa température de chauffe afin de disposer de différentes plages de températures. L'intérêt de cette méthode repose la possibilité de mesures systématiques pour un grand nombre d'échantillons. Des étapes intermédiaire de séchage ont été choisies pour représenter des plages de température proches de celle de l'essai d'ATG :

- 25 - 105 °C : eau libre,
- 105 - 450 °C : eau des C-S-H et de l'ettringite,
- 450 - 560 °C : eau de la portlandite,
- 560 - 1100 °C : décarbonatation.

L'essai de perte au feu diffère toutefois de l'analyse thermogravimétrique par le fait que la température du four est fixée à chaque étape de changement de plage. Par conséquent, les mesures de perte de masse sont réalisées en régime quasi-statique tandis que les mesures par ATG sont faites en dynamique. Le passage à la température suivante est réalisé lorsque la masse d'échantillon est stabilisée. La difficulté de cette méthode réside dans la régulation automatique de la température du four puisque la température peut dépasser la température de consigne en raison de l'inertie thermique du dispositif. De plus, localement dans le four, la température peut dépasser celle de la consigne. Enfin, à la sortie du four, il faut effectuer assez rapidement des pesées pour éviter toute reprise de masse dans l'atmosphère par humidification.

QUANTIFICATION DU DEGRÉ D'HYDRATATION PAR ANALYSE THERMIQUE

L'ATG et la mesure de perte au feu (PAF) sont deux méthodes pratiques qui permettent d'avoir accès au degré d'hydratation. La seule difficulté réside en la distinction des pertes d'eau libre

et des pertes d'eau chimiquement liée servant à la définition du degré d'hydratation. La perte d'eau chimiquement liée correspond :

- à la plage 105 - 1100 °C pour la perte au feu [15] (méthode 1),
- à la plage 145 - 1100 °C pour l'ATG [129] (méthode 2),

Pour le méthode 2, il est délicat de déterminer la température pour laquelle la perte d'eau chimiquement liée est déclenchée et que la perte d'eau libre se termine. Cela tient essentiellement au fait que dans la plage de 25 °C - 400 °C, il y a un chevauchement de plusieurs modes de déshydratation (ettringite, C-S-H, etc.) qui s'ajoute à la perte d'eau libre. Il convient donc de définir conventionnellement un seuil de température séparant la perte d'eau libre de la perte d'eau chimiquement liée. Le logiciel qui accompagne l'appareil d'ATG permet de déterminer une perte de masse instantanée pour une température donnée. Cependant, cette perte de masse ne correspond pas rigoureusement à une transition de décomposition qui résulterait du passage de la déshydratation de l'eau libre à l'eau chimiquement liée. Les réactions de déshydratation en cours n'ont en effet pas le temps de se terminer avant que la température passe à une valeur plus élevée puisque l'ATG est une méthode dynamique (vitesse d'augmentation de température réglée à 10 °C.min⁻¹). Cependant, en utilisant la dérivée seconde de la courbe d'ATG, il est possible d'identifier une perte de masse d'eau libre stabilisée à 105 °C ; celle-ci correspondrait à une perte de masse instantanée autour de 145 °C comme l'illustre la figure 2.3. Par conséquent, dans le cas de l'essai d'ATG, nous avons opté pour une température conventionnelle de 145 °C en tant que température de frontière séparant la perte d'eau libre de la décomposition de l'eau chimiquement liée. Cette température a été aussi préconisée par Taylor [176] et utilisée par Mounanga *et al.* [129, 130].

Il existe également une troisième méthode de détermination du degré d'hydratation faisant appel à un traceur de l'hydratation qui est la portlandite $Ca(OH)_2$. Par ATG, il est possible de quantifier α à partir de la quantité d'eau évaporée entre 450 et 560 °C. La quantité de CH dans le matériau peut être directement déterminée par ATG vu que la plage de température de déshydroxylation se distingue assez nettement des autres (cf. figure 2.3). De plus, cette plage de température entre 450 et 560 °C est suffisamment étroite pour que les phénomènes de déshydratation d'autres phases soient négligeables. La déshydratation de CH est donc quantifiable de manière fiable.

L'utilisation de CH pour quantifier le degré d'hydratation α repose sur le fait que dans le cas d'un ciment CEM I, la teneur en portlandite produite est proportionnelle à la quantité du ciment hydraté. Le coefficient de proportionnalité (γ_0) dépend peu de la température et du rapport E/C comme l'ont illustré Mounanga *et al.* [130]. Cependant, la détermination de γ_0 s'avère toujours délicate. D'une part, la méthode de Bogue pour déterminer les proportions des phases du clinker est entachée d'erreur et, d'autre part, cette méthode n'est valable que pour les CEM I.

En utilisant donc CH comme traceur de l'hydratation, le degré d'hydratation est déterminée par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{m_{CH}}{C\gamma_0} \quad (2.1)$$

où γ_0 dépend de la composition chimique du ciment et de la stoechiométrie des réactions d'hydratation (cf. paragraphe 3.3.3). On note que $\gamma_0 = 0,30$ dans le cas de ciment Le Teil (cf.

tableau 2.3). Il convient de souligner que cette méthode n'est pas utilisable dans le cas de matériaux à base de liant de nature pouzzolanique dont l'action est de consommer la portlandite produite par hydratation.

Il est reconnu que ces mesures d'eau chimiquement liée sont parasitées par les phénomènes de décomposition du CO_2 des différentes formes de carbonates de calcium (du ciment, des granulats et des carbonates néoformés par carbonatation atmosphérique) qui peut avoir lieu dès 550 °C et jusqu'à 950 °C - 1000 °C d'après Thiery et Villain [179, 190].

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Sur la figure 2.4, une excellente cohérence entre la mesure par ATG utilisant la quantité d'eau évaporable entre 145 °C et 1100 °C et celle fondée sur la quantification de CH est à remarquer. Cependant, la mesure par perte au feu (au four) sous-estime légèrement le degré d'hydratation. On peut attribuer l'écart au fait que le four est difficilement réglable à une température donnée. La température obtenue dans l'étuve peut dépasser la température ciblée (105 °C). Par conséquent, la quantité d'eau chimique mesurée est plus faible.

On observe que l'écart entre la première méthode (PAF) et les deux autres reste tout de même faible (< 4 %). La perte au feu est choisie pour son aspect systématique (possibilité de tester plusieurs échantillons en même temps) et le faible écart qu'elle offre par rapport aux deux autres méthodes faisant appel à l'ATG.

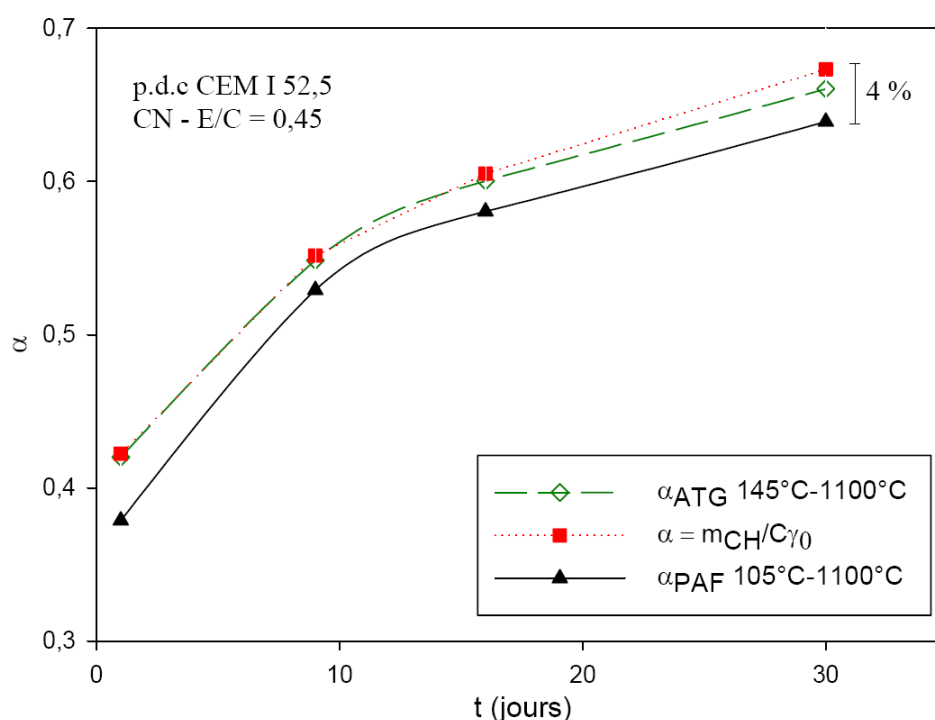


FIG. 2.4 : Comparaison entre les trois méthodes permettant de déterminer le degré d'hydratation (eau chimiquement liée par ATG, CH comme traceur et PAF) d'une pâte de ciment CN à base de CEM I Le Teil ($\gamma_0 = 0,3$).

2.3.2 Suivi de l'évolution de la microstructure du matériau

Nous avons fait appel à des mesures de porosité accessible à l'eau pour procéder à l'investigation de la porosité totale de nos matériaux. La porosimétrie par intrusion de mercure a également

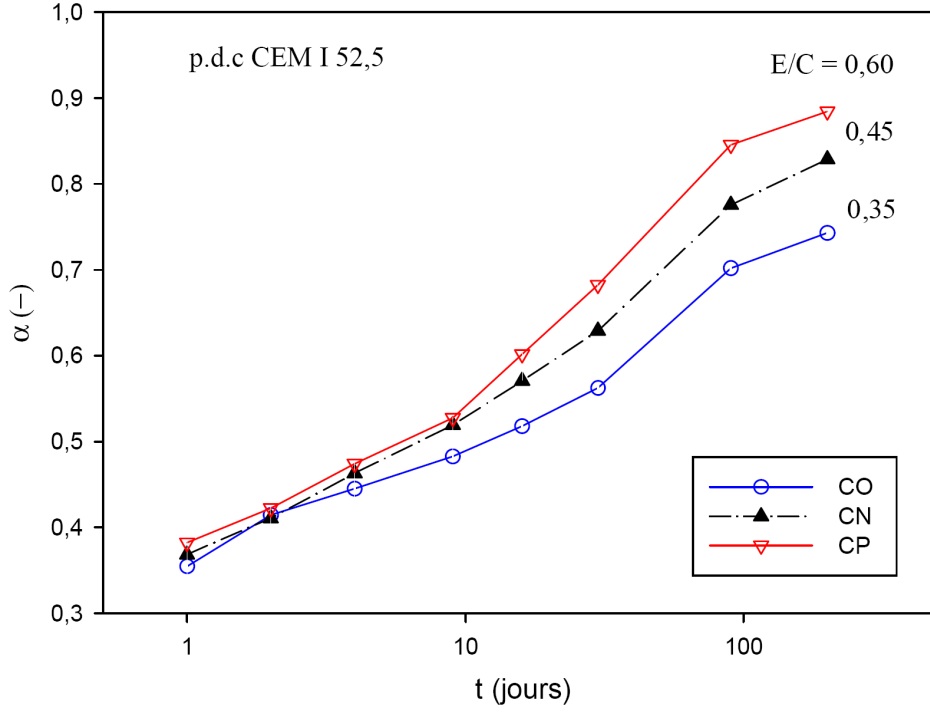


FIG. 2.5 : Degré d'hydratation, déterminé par la mesure de la perte au feu, en fonction du temps et du rapport E/C , pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil.

été choisie pour caractériser l'évolution des structures mésoporeuse et macroporeuse de nos matériaux au cours de l'hydratation.

POROSITÉ ACCESSIBLE À L'EAU

La mesure de la porosité accessible à l'eau est la technique la plus commode pour obtenir la quasi-totalité de la plage de pores présents dans un matériau cimentaire. Dans le cadre de notre étude, l'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite une saturation sous vide de l'éprouvette, susceptible de relancer l'hydratation. De ce fait, la méthode pourrait être mal adaptée pour des mesures sur des échantillons aux jeunes âges. Il est donc proposé un protocole modifié par rapport au mode opératoire classique préconisé dans [146] :

- à une échéance donnée d'hydratation, l'éprouvette est tout d'abord séchée par étuvage à 105 °C jusqu'à la stabilisation de sa masse (perte inférieure à 0,05 % entre deux pesées consécutives d'après Baroghel-Bouny *et al.* [15]). L'objectif est de bloquer l'hydratation par évaporation de toute la quantité de l'eau libre. Notre expérience a montré que pour des pâtes de ciment (plus poreuses que les bétons et que les mortiers), la masse se stabilise (masse m_{sec}^1 obtenue) à la suite du séchage à 105 °C en moins de 24 heures. Il est donc raisonnable de considérer que l'hydratation est alors bloquée rapidement durant cette phase de séchage. On néglige également l'influence de la déshydratation des phases thermiquement instables (ettringite et C-S-H) sur la porosité pendant cette étape de séchage.
- l'éprouvette est ensuite saturée sous vide pendant 48 heures, puis pesée dans l'air (m_{sat}) et dans l'eau (m_{hydro}). C'est pendant cette étape de saturation que l'hydratation peut reprendre. La porosité peut être alors calculée par :

$$\phi_E = \frac{m_{sat} - m_{sec}^1}{m_{sat} - m_{hydro}} \quad (2.2)$$

- l'éprouvette est ensuite séchée à 105 °C pour la deuxième fois jusqu'à stabilisation de sa masse pour avoir accès à une deuxième masse sèche m_{sec}^2 ¹. La porosité accessible à l'eau obtenue à partir de la masse de l'échantillon séché à 105 °C après saturation est calculée par l'équation suivante :

$$\phi_E^2 = \frac{m_{sat} - m_{sec}^2}{m_{sat} - m_{hydro}} \quad (2.3)$$

En supposant que le volume total du matériau reste constant durant ces différentes étapes et égal à V (dans ce cas, $m_{sat} - m_{hydro} = V\rho_E$), la différence entre m_{sec}^1 et m_{sec}^2 permet d'évaluer la quantité d'eau chimiquement liée qui a été mobilisée par une hydratation partielle pendant la phase de saturation sous vide et corriger ainsi *a posteriori* la porosité ϕ_E^2 afin d'obtenir une porosité ϕ_E^1 qui s'affranchit des phénomènes de réhydratation. La comparaison entre ϕ_E^1 et ϕ_E^2 est illustrée sur la figure 2.6.

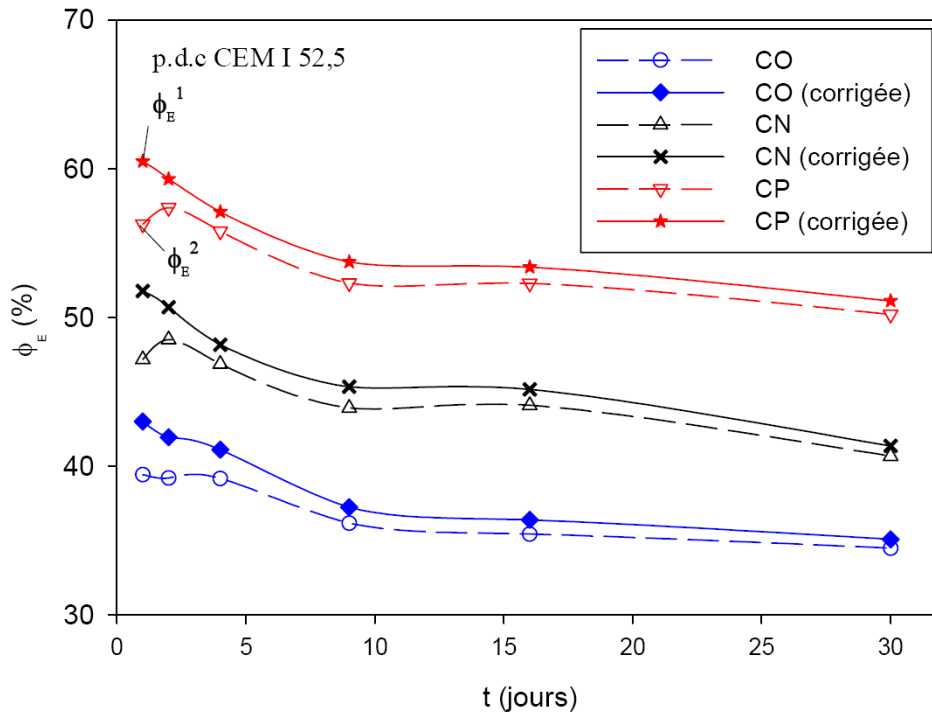


FIG. 2.6 : Suivi de la porosité accessible à l'eau au cours du processus d'hydratation pour les pâtes CO, CN, et CP.

POROSITÉ PAR INTRUSION DE MERCURE

Cette technique de laboratoire permet de quantifier notamment la porosité volumique totale accessible au mercure et la distribution des tailles de pores compris dans le domaine de mesure de l'appareil allant généralement de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres (ici : $1,8 \text{ nm} < r_p < 60 \text{ }\mu\text{m}$).

Le dispositif expérimental utilisé est celui du LCPC, il s'agit d'un porosimètre équipé d'un poste à basse et haute pressions :

- Pascal 140 ($0,01 \text{ kPa} \leq P_{Hg} \leq 100 \text{ kPa}$),
- Pascal 440 ($100 \text{ kPa} \leq P_{Hg} \leq 440 \text{ MPa}$).

1. Les indices 1 et 2 désignent respectivement l'état des éprouvettes avant et après la saturation sous vide.

L'essai de porosimétrie par intrusion de mercure repose sur le caractère non mouillant du mercure. Pour faire pénétrer le mercure dans un milieu poreux vide d'air, il faut lui appliquer une pression d'autant plus forte que la porosité est fine. La manipulation consiste à immerger sous vide dans un bain de mercure un échantillon préalablement séché. On applique une pression de mercure P_{Hg} augmentant de manière incrémentale. On mesure alors le volume cumulé de mercure V_{Hg} entrant dans les pores à chaque incrément. On obtient la relation $V_{Hg} = V(P_{Hg})$. Le rayon moyen r_p de la classe de pores envahis (classiquement supposés cylindriques) est calculé par l'équation de Washburn (similaire à l'équation de Laplace) en fonction de la pression moyenne appliquée P_{Hg} :

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg} \cos \theta}{P_{Hg}} \quad (2.4)$$

où

- $\sigma_{Hg} = 0,474 \text{ N.m}^{-1}$ est la tension superficielle entre le mercure et le solide,
- $\theta = 141,3^\circ$ est l'angle de contact entre la surface solide et le mercure.

Par cette technique, la porosité mesurée n'est pas la porosité totale de l'échantillon. Elle représente la fraction de pores de rayons supérieurs à 1,8 nm. La porosité des bulles d'air ($r_p > 1 \text{ mm}$) n'apparaît pas non plus dans les résultats donnés par l'appareil. On obtient au total la courbe d'intrusion du mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction du rayon des pores accessibles. Par différentiation logarithmique, on construit également la distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores : $\Delta V / \Delta \log r_p$. Sur la courbe apparaît un ou plusieurs pics. Ils correspondent à des modes poreux.

Il convient de rester prudent quant à l'exploitation des courbes de distribution poreuse obtenues par porosimétrie par intrusion du mercure, comme l'a principalement souligné Diamond [72]. L'auteur indique qu'il y a une différence significative entre la taille des pores déduite par porosimétrie par intrusion du mercure et celle obtenue par imagerie par électrons rétrodiffusés sur surface polie. La raison principale réside dans l'effet dit des pores en forme de « bouteille d'encre » : les pores internes ne sont accessibles que par les entrées beaucoup plus fines et sont comptabilisés comme plus petits qu'ils ne le sont en réalité. De plus, le séchage préalable du matériau pourrait modifier sa structure poreuse (écrasement des parois des pores). Enfin, la forte pression appliquée entraîne inévitablement une destruction de la microstructure du matériau, notamment les plus petits pores. Par conséquent, il convient de limiter l'analyse des courbes de distribution poreuse obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure pour les pores de rayon $r > 10 \text{ nm}$ ce qui correspond à une pression de mesure de 75 MPa (cf. équation 2.4).

La porosimétrie par intrusion de mercure reste tout de même une technique intéressante pour déterminer le seuil de percolation de la microstructure et pour mesurer la porosité sur de petits échantillons de matériau cimentaire.

On procède à des porosimétries par intrusion de mercure sur tous les échantillons de pâtes de ciment à différents âges d'hydratation. L'influence de la durée d'hydratation sur la courbe de volume de mercure cumulé est présentée pour la pâte CN sur la figure 2.7. La porosité par intrusion de mercure ϕ_{Hg} correspond au volume de mercure pour une pression maximale de 400 MPa (soit $r_p = 1,8 \text{ nm}$).

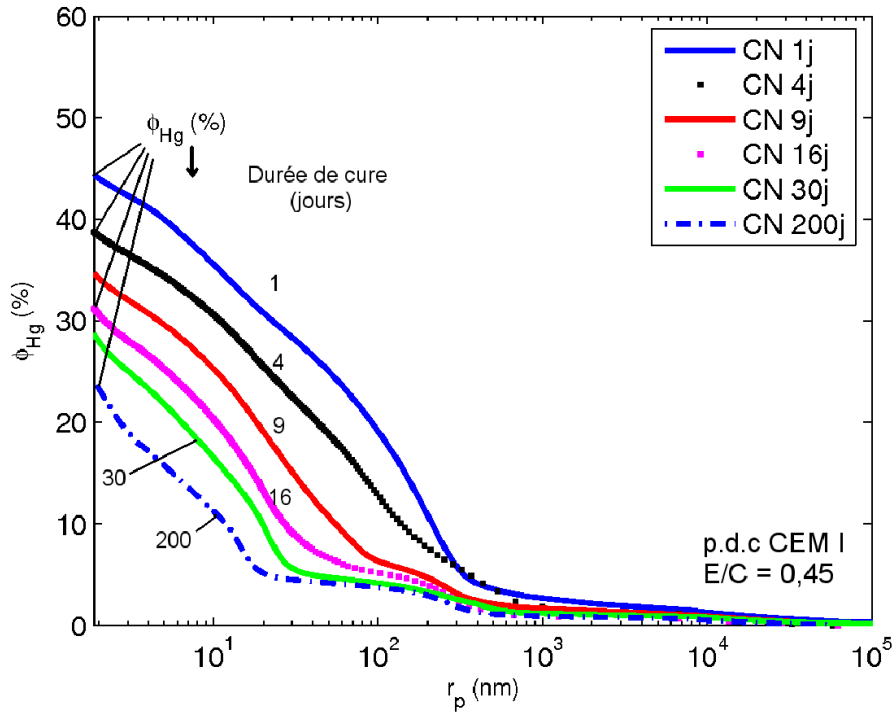


FIG. 2.7 : Courbes de volume de mercure cumulé introduit pour la pâte CN à différents âges d'hydratation.

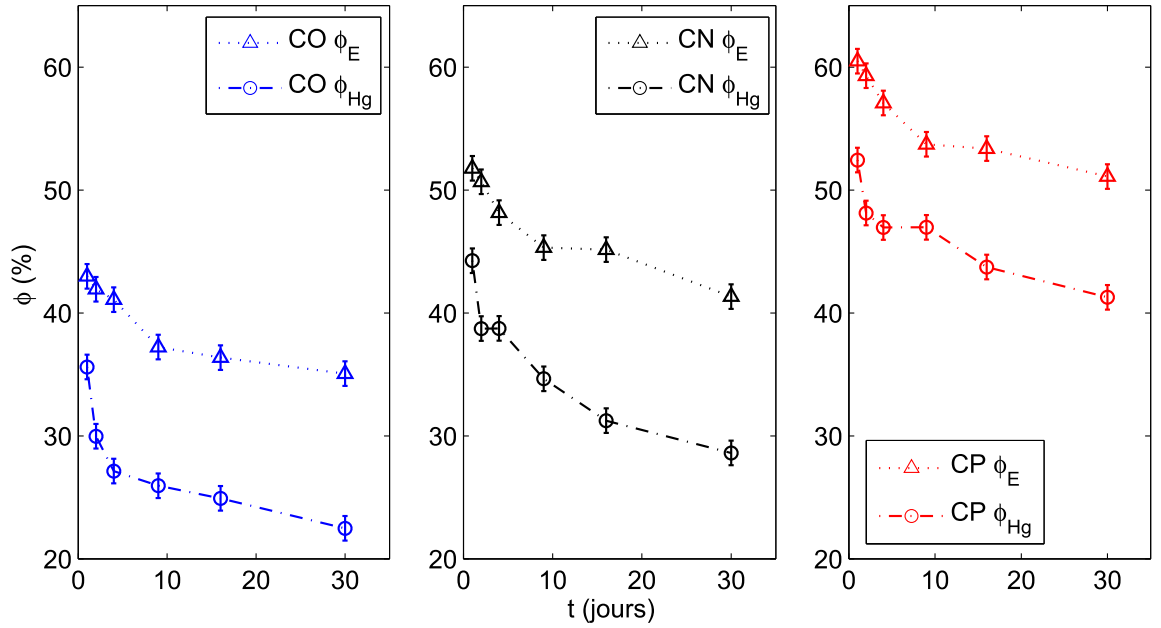


FIG. 2.8 : Suivi des porosités accessibles à l'eau et au mercure pour les pâtes CO, CN, CP au cours de l'hydratation (la porosité ϕ_E correspond à une porosité corrigée de l'hydratation ayant lieu pendant l'étape de saturation sous vide).

La figure 2.8 donne une comparaison entre l'évolution de la porosité accessible à l'eau et celle de la porosité par intrusion de mercure au cours de l'hydratation. Pour un même rapport E/C et une durée de cure équivalente, ϕ_E est toujours supérieure à ϕ_{Hg} . De fait, les deux techniques n'ont pas accès à la même gamme de pore : ϕ_E intègre la quasi-totalité des pores alors que ϕ_{Hg} ne renseigne que sur les pores dont le rayon est compris entre 1,8 nm et 60 μ m. De plus, pour les

formules de pâtes étudiées, la différence entre ϕ_E et ϕ_{Hg} s'accroît quand la durée d'hydratation augmente. Cette différence est expliquée par la formation plus abondante de C-S-H fins et compacts (de type C-S-H HD). Or, la porosité des C-S-H très compacts n'est pas détectable par intrusion de mercure. Cette différence entre ϕ_E et ϕ_{Hg} est d'autant plus marquée que le E/C est faible (cas de CO) indiquant la plus grande part de C-S-H de hautes densités pour les valeurs de E/C faibles.

Les résultats de distribution poreuse sont présentés sur les figures 2.9 et 2.10. Chaque courbe correspond à une distribution moyenne obtenue sur deux échantillons. Au cours de l'avancement de l'hydratation, les hydrates produits remplissent progressivement l'espace poreux. Par conséquent, la taille des pores connectés diminue. Cet effet est visible sur les courbes de distribution poreuse et s'illustre par un déplacement du mode poreux initial (pic 1) vers les plus petits pores. Ce mode poreux est associé à la porosité capillaire qui correspond au reliquat de l'espace initialement présent entre les grains de ciment et qui est progressivement rempli par les hydrates.

Pour les pâtes CN et CP, une distribution poreuse bimodale apparaît après 16 jours d'hydratation (cf. figure 2.10) : un premier mode autour d'une dizaine de nanomètre et un second mode autour d'une centaine de nanomètre. Le premier correspond à la porosité des C-S-H externes qui est beaucoup plus grossière que celle des C-S-H internes. On parle de micro capillarité (petits capillaires) tandis que le second mode est associé à la porosité capillaire qui était initialement présente entre les grains de ciment (cf. classification des pores au paragraphe 1.3). Ce dernier mode poreux des macrocapillaires était initialement présent avant 16 jours d'hydratation, mais était masqué dans le mode poreux unique détecté au plus jeune âge.

On remarque que, pour la pâte CO de plus faible E/C , ce mode poreux des macrocapillaires détectable autour de 100 nm pour CN et CP ne subsiste. Ce qui tient au fait que l'espace intergranulaire (entre les grains de ciments) est initialement plus petit pour CO et qu'il est rapidement comblé par les hydrates.

Une durée d'hydratation plus longue a aussi pour effet de diminuer la taille du seuil de percolation du réseau poreux. La figure 2.11 confirme le raffinement de la microstructure vers des plus petits pores par le suivi du mode 1 (qui correspond, soit au mode poreux principal quand la microstructure est monomodale, soit au mode poreux associé à la microstructure des C-S-H externes autour d'une dizaine de nanomètre quand la microstructure est bimodale).

Le pic 2 correspond à la présence éventuelle d'un mode poreux capillaire au tour d'une centaine de nanomètre. Ce mode poreux capillaire se distingue du mode microstructural principal (mode 1) au bout de quelques jours d'hydratation. Ce mode capillaire n'est mis en évidence que pour CN et CP et est relativement indépendant de l'âge du matériau. Par contre, il est plus grossier pour CP que pour CN, illustrant la présence d'une porosité résiduelle importante laissée par l'eau libre en excès.

On remarque un écart de localisation du mode caractéristique du gel (mode 1) entre les pâtes CP, CN et CO. Cet écart est attribué essentiellement à l'influence du rapport E/C , surtout dans le cas des pâtes CP où $E/C = 0,6$ dépasse largement la limite stœchiométrique de

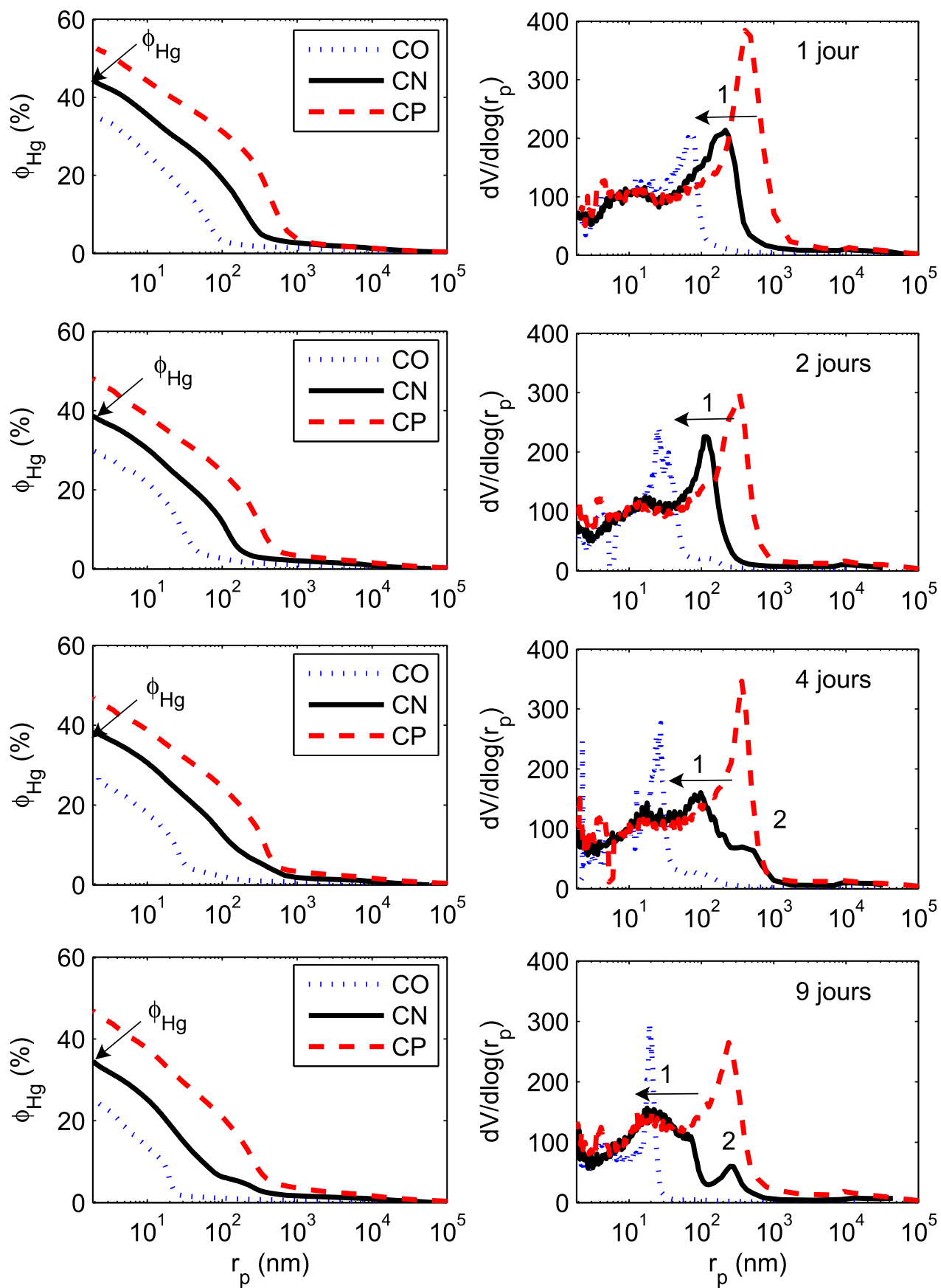


FIG. 2.9 : Résultats de distribution poreuse mesurée par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment CO, CN et CP de 1 jour à 9 jours d'hydratation.

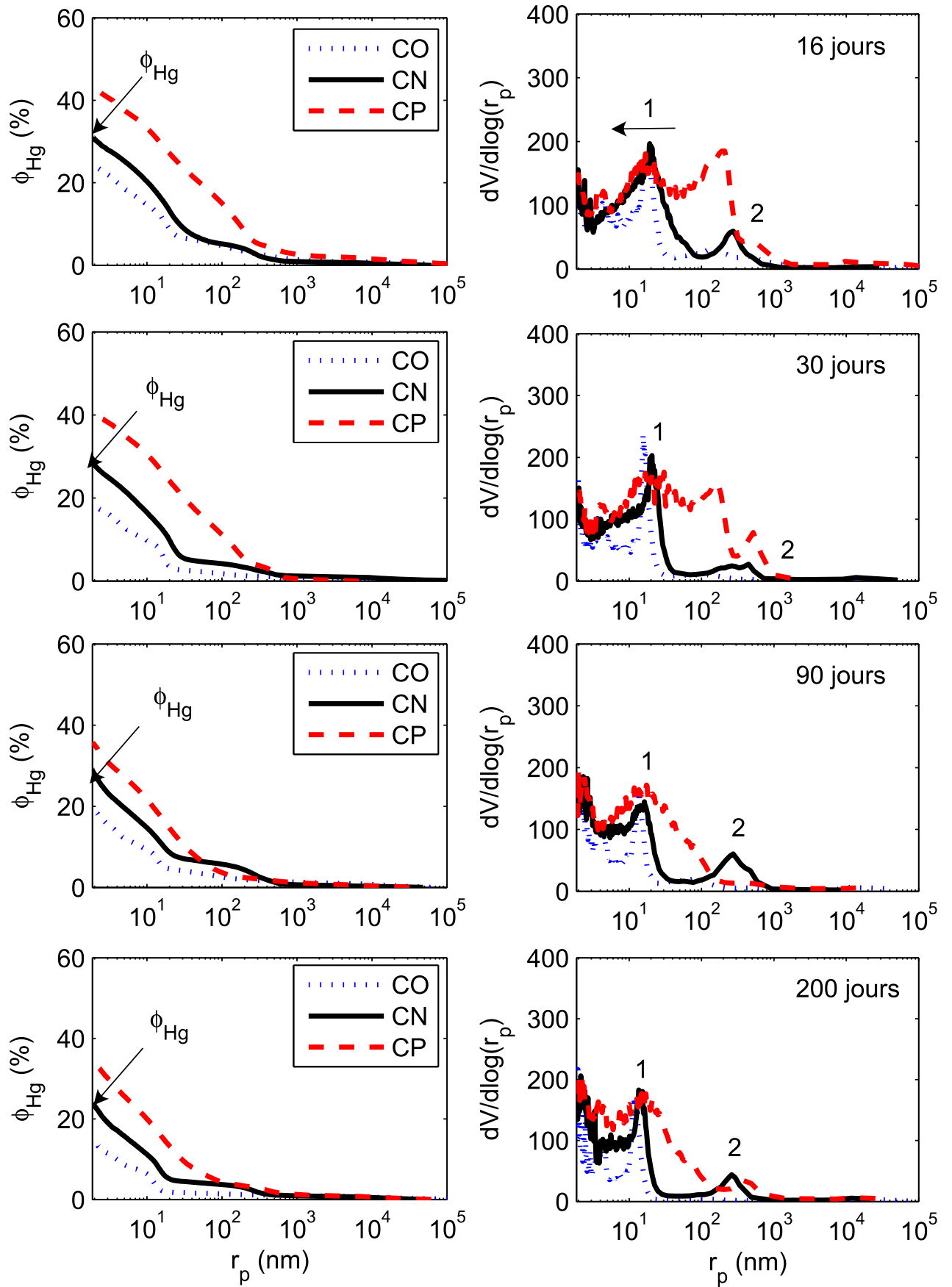


FIG. 2.10 : Résultats de distribution poreuse mesurée par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment CO, CN et CP de 16 jours à 200 jours d'hydratation.

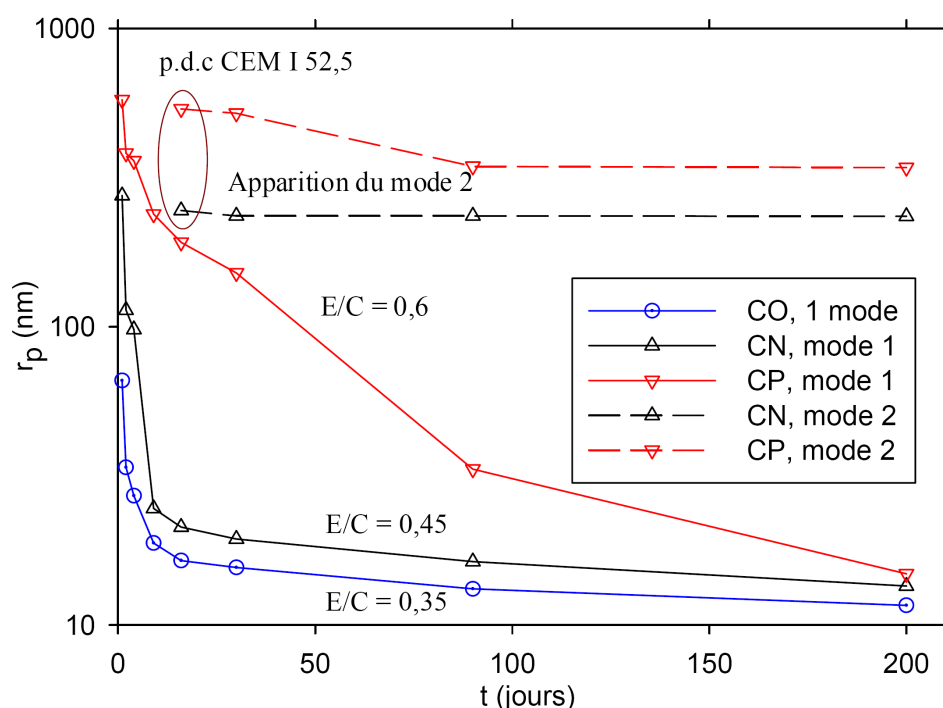


FIG. 2.11 : Suivi de la taille des modes poreux au cours du processus d'hydratation pour les trois pâtes de ciment CO, CN et CP.

Powers $E/C = 0,42$ (cf. paragraphe 1.6.4) laissant ainsi un espace important disponible pour l'expansion des C-S-H de faible densité qui présenteront une microstructure bien moins fine que des C-S-H de haute densité.

Un autre mode de représentation de la répartition des modes poreux existe. Il s'agit de suivre l'évolution du volume de chaque classe de pores en fonction de la durée de cure pour les différents matériaux. Le découpage des classes de pores est réalisé de telle sorte qu'il soit en accord avec la classification des modes poreux proposée dans le paragraphe 1.5.2. On peut ainsi observer sur la figure 2.12 que :

- quand la durée de cure augmente, le volume des **grands capillaires** de taille $r > 50$ nm diminue considérablement jusqu'à s'annuler (cas de CO),
- le volume des **open-gels** de rayon $r < 10$ nm, reste relativement constant (pour CO). L'augmentation du volume des C-S-H internes est à peine détectable par porosimétrie par intrusion de mercure (pour les pâtes CN et CP),
- quant au volume des **petits capillaires** de rayon intermédiaire entre 10 et 50 nm, il diminue dans le cas de pâtes CO et reste constant pour les pâtes CN et CP.

Enfin, il convient de garder à l'esprit que les gammes de pores présentées sur la figure 2.12 restent fixes. Elles ne reflètent donc pas exactement les plages porales correspondant aux modes 1 et 2 qui sont mobiles (cf. figures 2.9 et 2.10). De plus, le défaut de la porosimétrie au mercure reste de déplacer les volumes poreux vers les plus petits pores.

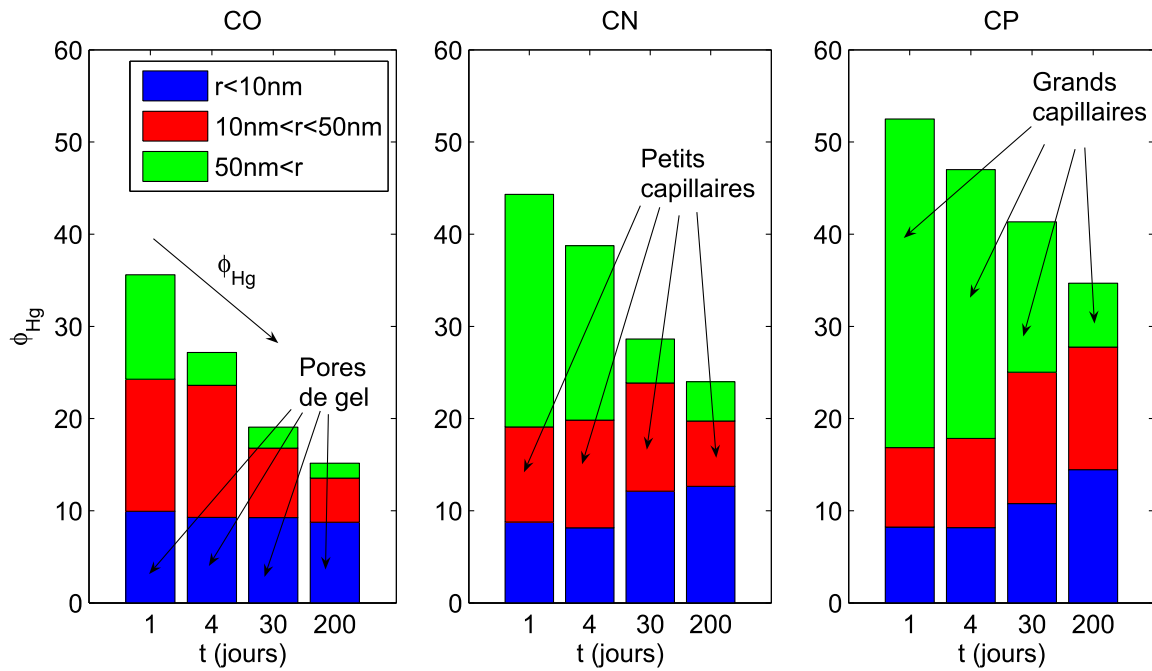


FIG. 2.12 : Evolution de la répartition des modes poreux en fonction de la durée de cure. Mesures par porosimétrie par intrusion de mercure sur les pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil CO, CN et CP.

2.4 Mesures réalisées sur les formules de mortier contenant des cendres volantes

Pour mettre en évidence les effets de l'activité pouzzolanique sur la microstructuration du matériau, une campagne expérimentale a été menée à partir de mesures de porosité et de résistance à la compression.

2.4.1 Résistance en compression

Le but de l'essai est d'évaluer l'influence de la pouzzolanicité sur les propriétés mécaniques du matériau. On a choisi de tester la résistance mécanique en fonction du temps de 4 formules : $CV(C) = 0, 20 \%, 30 \%$ et 40% pour un E/C de référence de 0,4. Les résultats sont présentés sur la figure 2.13.

L'augmentation de la résistance en fonction du temps est évidente. Pour les éprouvettes où le ciment est remplacé par des cendres volantes, le niveau de résistance est faible au jeune âge (< 10 jours) puisqu'il y a moins de ciment disponible pour l'hydratation (effet de dilution) alors que les réactions pouzzolaniques ne sont pas encore activées à ce stade.

À partir du moment où l'activité pouzzolanique est déclenchée (après 1 et 3 semaines [148]), la résistance des formules avec cendres volantes a tendance à rattraper, voire à dépasser (après 100 jours), celle de la formule sans cendres volantes. Ceci n'est toutefois pas valable pour le cas de la formule $CV(C) = 0,4$ où une quantité trop importante de ciment a été remplacée. Pour ce dernier cas, l'activité pouzzolanique ne peut pas compenser l'effet de dilution [176].

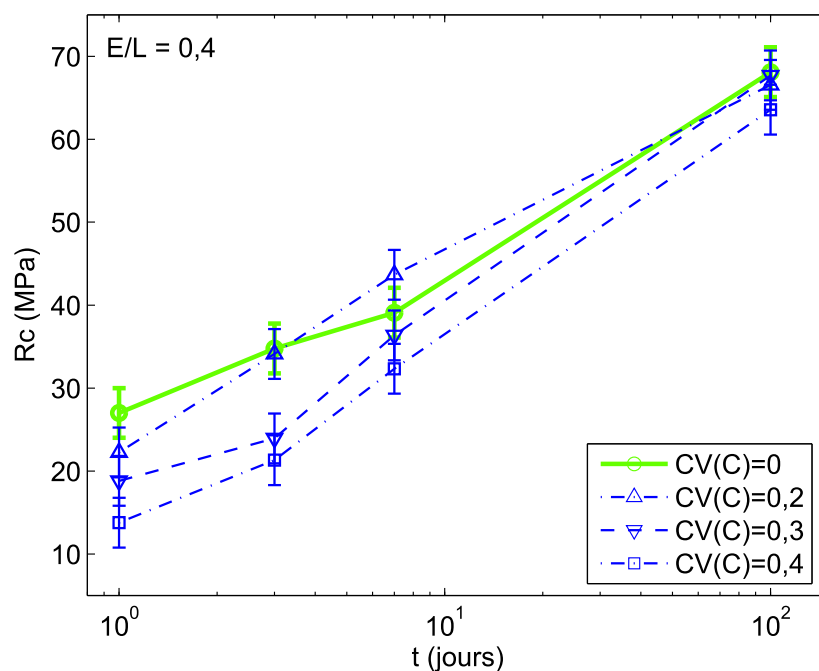


FIG. 2.13 : Evolution de la résistance en compression en fonction de l'âge pour les mortiers $E/C = 0,4$ avec différents taux de remplacement du ciment. Moyenne sur 3 éprouvettes.

2.4.2 Porosité par intrusion de mercure et porosité accessible à l'eau

Les mesures de porosité par intrusion de mercure ont été effectuées sur des échantillons récupérés après rupture des expériences en compression. L'évolution de cette porosité est présentée sur la figure 2.14 pour différents taux de remplacement du ciment et du sable par des cendres volantes.

Dans le cas du remplacement du ciment, la porosité accessible au mercure des éprouvettes avec cendres volantes est toujours plus forte que celle des éprouvettes sans cendres volantes. En dépit de l'activation des réactions pouzzolaniques, l'effet de dilution n'est pas compensé.

En suivant l'évolution de la porosité accessible au mercure pour les formules de mortier pour lesquels le sable est remplacé par des cendres volantes, on remarque peu d'écart jusqu'à une dizaine de jours entre les formules $CV(S) = 0$ et $CV(S) = 0,15$. Ensuite, la porosité devient plus faible dans le cas de l'addition de cendres volantes. En effet, jusqu'à une dizaine de jours, la cendre volante n'est pas active chimiquement et étant donné que la formulation des matériaux est réalisée en conservant la fraction solide, la porosité accessible au mercure reste inchangée. Dans un second temps, les réactions pouzzolaniques s'activent et on observe ainsi une diminution de la porosité liée à un remplissage de la porosité accessible au mercure ($\sim 2\%$ d'écart) par un réseau de C-S-H venant remplacer les macrocristaux de CH et remplir la porosité capillaire très présente au niveau des auréoles de transition entourant les grains de sable.

Concernant la localisation des modes poreux, quelques formules ont été retenues. La figure 2.15 démontre l'effet bénéfique de l'activité pouzzolanique. Dans le cas du remplacement du ciment, l'activité des cendres volantes, une fois initiée, permet d'améliorer la microstructure du matériau. La substitution des cendres volantes au ciment permet de transformer une distribution poreuse très grossière au jeune âge (3 jours) à une microstructure comparable à long

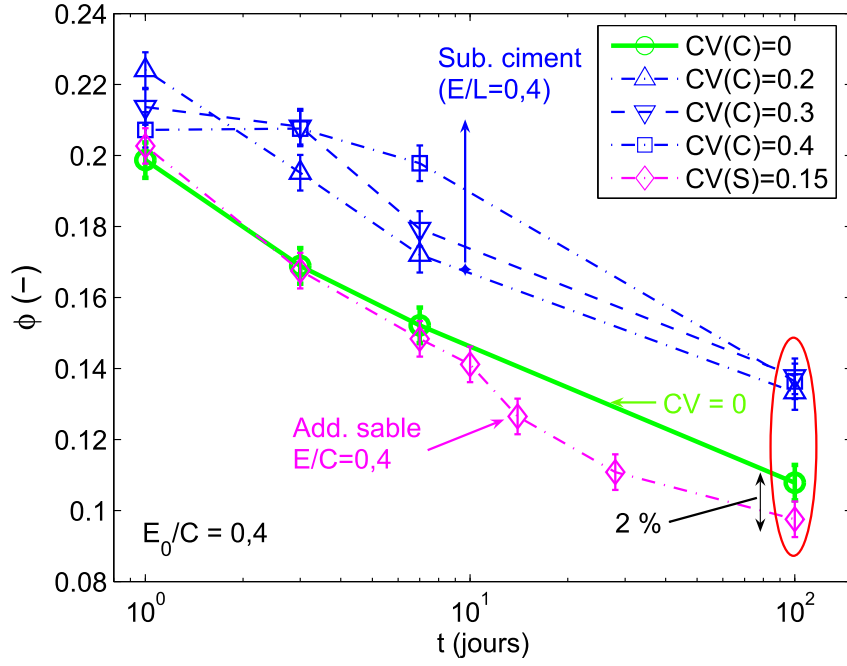


FIG. 2.14 : Évolution de la porosité par intrusion de mercure des mortiers pour différents taux de remplacement du ciment et du sable par des cendres volantes. Moyenne sur 3 échantillons.

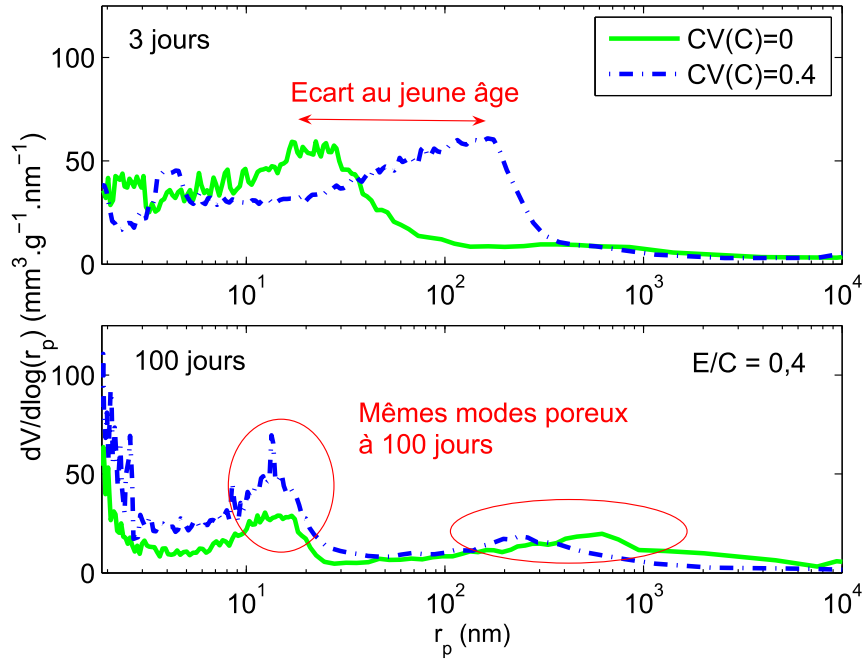


FIG. 2.15 : Modes poreux déterminés par intrusion de mercure pratiquée sur les formules de mortier $CV(C) = 0, 4$ pour différentes échéances d'hydratation.

terme (100 jours) à celle de la formule sans cendres volantes. Cet effet est confirmé sur la figure 2.16 qui démontre l'évolution de la localisation du mode poral 1 (correspondant à la microstructure du gel) en fonction de l'âge du matériau et du taux de remplacement. On remarque qu'au jeune âge, le rayon de percolation du réseau poreux des éprouvettes avec cendres volantes augmente avec le taux de remplacement. À 100 jours, grâce à l'activité pouzzolannique

qui raffine considérablement la microstructure, toutes les formules de mortier CV(C) présentent un mode poral principal très fin autour de 10 nm.

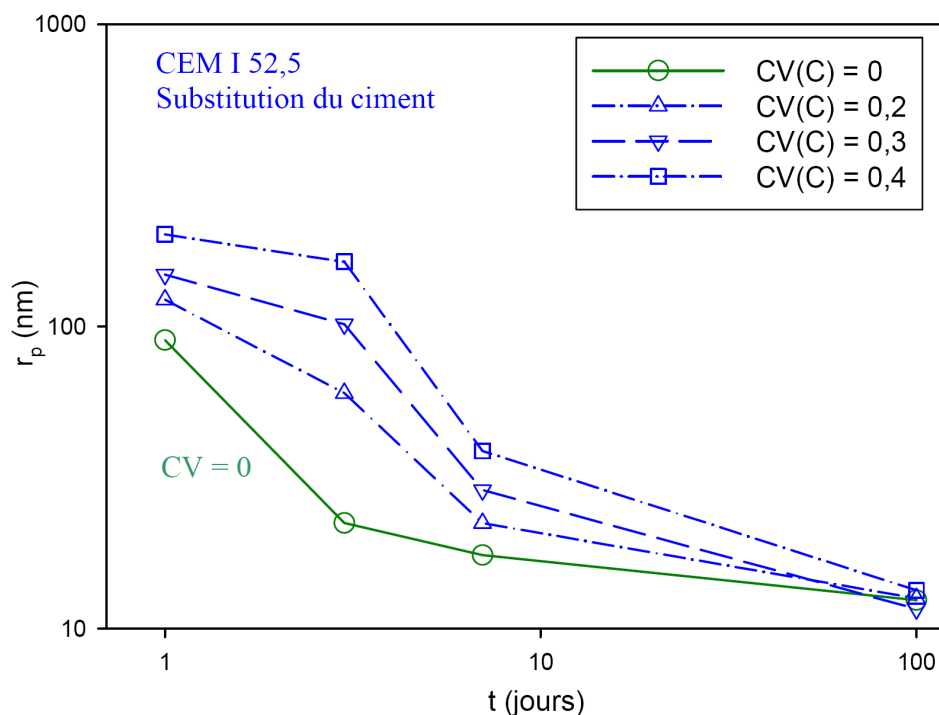


FIG. 2.16 : Suivi de la taille du mode poral 1 au cours du processus d'hydratation pour les formules de mortier ($E_0/C = 0,4$) présentant une substitution des cendres volantes au ciment.

D'autre part, une conclusion importante est tirée sur l'évolution des porosités accessibles au mercure et à l'eau dans le cas du remplacement du sable par des cendres volantes. Après déclenchement de l'activité pouzzolanique, tandis que la porosité accessible au mercure est plus faible si le sable est remplacé par les cendres volantes (cf. figure 2.14), l'action pouzzolanique a lieu sans modification considérable de la porosité accessible à l'eau ($< 1\%$ d'écart, quel que soit le E/C de référence et le taux de remplacement, cf. figure 2.17). Le bilan de volume quasi-nul des réactions pouzzolaniques des cendres volantes (cf. Papadakis [148]) justifie ce résultat portant sur la porosité accessible à l'eau. De fait, les deux méthodes de mesure de la porosité n'ont pas accès à la même gamme de pore : la porosité accessible à l'eau donne accès à la quasi-totalité des pores alors que la porosité par intrusion de mercure ne renseigne que sur les pores de rayon restreint (1,8 nm - 60 μ m). La différence entre les deux mesures, pour une même formule et pour une même échéance, démontre le raffinement de la microstructure (dans la gamme de pores investis par porosimétrie au mercure) qui s'opère lors de la création de C-S-H par déclenchement de l'activité pouzzolanique.

Le fait que la porosité accessible à l'eau entre les formules sans cendres volantes et celles pour lesquelles une addition de cendres volantes a été pratiquée ne varie pas est la signature que la variation de volume de la phase solide au cours de l'activité pouzzolanique est quasi-nulle, alors que la différence observée par porosimétrie au mercure indique que pour la gamme de pores investi par le mercure, il y a eu une densification de la porosité capillaire (gros capillaire autour de 100 nm et petits capillaire autour de 10 nm associés aux C-S-H externes de faible densité).

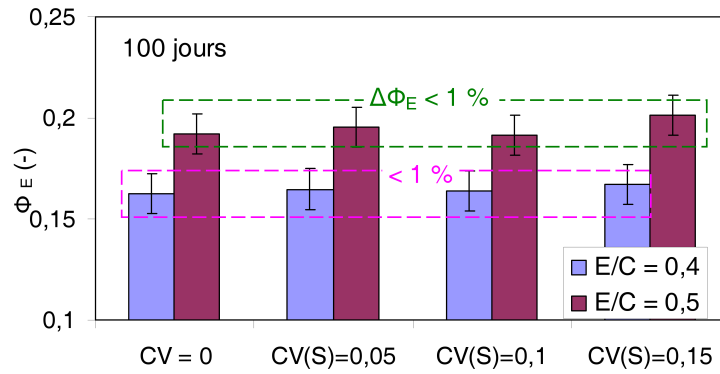


FIG. 2.17 : Porosité accessible à l'eau des éprouvettes CV(S), $E/C = 0,4$ et $0,5$ pour différents taux de remplacement du sable par des cendres volantes.

Enfin, on effectue la même démarche que dans le cas des pâtes de ciment pour suivre l'évolution du volume représenté par chaque gamme de pores en fonction de la durée de cure. Les résultats pour les mortiers sans cendres volantes sont comparés avec ceux où le sable est remplacé par des cendres volantes (cf. figure 2.18). A l'âge de 10 jours, les deux formules de mortier (avec et sans cendres volantes) ont la même porosité. De plus, elles ont des répartitions porales similaires. Au cours de l'hydratation, le volume de chaque mode poreux diminue. Cependant, la porosité diminue plus vite dans le cas des éprouvettes avec cendres volantes. Le raffinement des modes poreux de ces éprouvettes est ainsi plus marqué. Après 28 jours, l'éprouvette avec cendres volantes a un volume de grands capillaires beaucoup plus faible que celui de l'éprouvette sans cendres volantes.

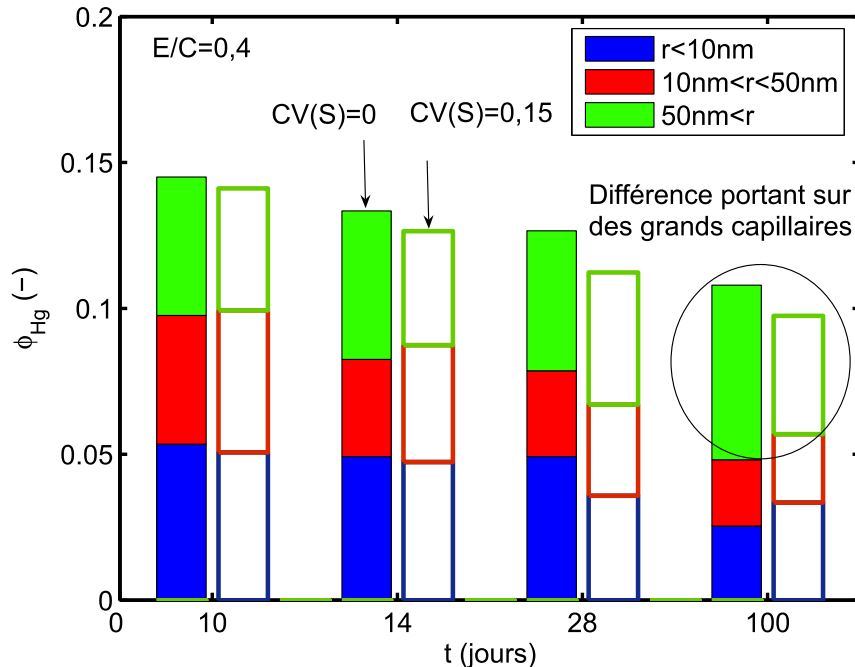


FIG. 2.18 : Evolution de la répartition des modes poreux en fonction de la durée de cure. Mesures par porosimétrie par intrusion de mercure sur les mortiers avec (CV(S)=0, 15) et sans cendres volantes.

On met donc en évidence avec cette série d'essais l'effet bénéfique de l'activité pouzzolanique sur

le raffinement de la microstructure. Par contre, l'action chimique de la cendre volante ne semble pas modifier la porosité globale du matériau (observé par mesure de la porosité accessible à l'eau). La transformation de CH et des grains de cendres volantes en C-S-H s'effectuerait sans variation importante de volume. Ceci ne remet pas pour autant en cause le fait que les cendres volantes améliorent les propriétés de transfert puisque le remplacement des grains de cendres volantes et des macrocristaux de CH au niveau des auréoles de transition améliore nettement la connectivité du réseau poreux qui tend à devenir plus fin et plus tortueux.

2.5 Conclusion

Un travail expérimental a été conduit sur des pâtes de ciment de différents E/C afin de valider le modèle d'hydratation qui sera développé dans le chapitre 3. Un suivi des changements microstructuraux a été mené sur des pâtes de ciment. La technique choisie est la porosimétrie par intrusion de mercure. Ces résultats seront exploités dans la suite pour estimer l'évolution de la perméabilité intrinsèque du matériau au cours de sa maturation.

L'impact de l'activité pouzzolanique des cendres volantes sur la structuration du matériau a été aussi évalué par des expériences sur mortier avec différents taux de remplacement du ciment ou du sable par des cendres volantes. On a suivi l'évolution de la porosité et des changements microstructuraux par porosimétrie accessible à l'eau ou au mercure. L'évolution de la résistance à la compression des éprouvettes a été également présentée. Il est confirmé que l'incorporation des cendres volantes (que ce soit en remplaçant du ciment ou du sable) résulte en un gain considérable de résistance à long terme grâce à la formation de nouveaux C-S-H (facteur déterminant les principales propriétés mécaniques du matériau). D'autre part, l'activité pouzzolanique, une fois déclenchée, permet d'améliorer les paramètres de transfert grâce à une distribution poreuse plus fine. De plus, il s'est avéré que l'action pouzzolanique des cendres volantes a lieu sans modification considérable de la porosité accessible à l'eau, montrant que cette réaction est à bilan de volume quasi-nul. Cette information sera utilisée pour le modèle couplant hydratation et séchage dans le cas où des cendres volantes sont incorporées au matériau.

Chapitre 3

Hydratation du ciment : modélisation

3.1 Introduction

Comme il a été signalé dans le premier chapitre, l'hydratation du ciment est indispensable pour que les matériaux cimentaires fassent prise et acquièrent la résistance mécanique ciblée. Les hydrates formés servent aussi à assurer la durabilité des armatures du béton armé et du béton précontraint, en les préservant de la corrosion grâce à un pH élevé [179]. La teneur initiale en hydrates (notamment la portlandite CH) est ainsi une donnée d'entrée primordiale de la plupart des modèles de durabilité. D'autre part, la prédiction de la teneur en C_3A anhydre résiduel en fonction de l'âge du matériau est essentielle pour les modèles de pénétration des ions chlorures qui peut conduire à la formation de chloroaluminates (ou sels de Friedel) [140]. Une bonne compréhension et une modélisation détaillée du processus d'hydratation à court terme (avant décoffrage) est indispensable pour déterminer l'état initial du matériau qui servira de donnée d'entrée au modèle couplant hydratation et séchage.

Dans un premier temps, un état de l'art et une classification des modèles d'hydratation existant dans la littérature sont présentés. Un choix argumenté du type de modèle qui sera retenu dans la thèse est proposé. Le modèle mis en œuvre repose sur la description d'une série de réactions chimiques impliquant les principales phases du clinker (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF). La cinétique d'hydratation de chaque phase est détaillée étape par étape. Ces cinétiques sont modélisées en fonction du degré d'hydratation de chaque phase, en prenant en compte les principaux facteurs d'influence (décrits dans le premier chapitre) : la composition chimique du clinker, le rapport E/C , la distribution de la taille des particules du clinker, les conditions de cure, etc. La variabilité du rapport C/S des C-S-H est également prise en considération. L'hydratation d'un ciment s'accompagne toujours d'un fort dégagement de chaleur qui dépend de sa composition chimique et qui peut se traduire par une importante élévation de température. Cet apport d'énergie thermique permet d'accélérer le durcissement. Ce couplage thermochimique (appelé thermoactivation) est pris en compte. En outre, l'eau est consommée durant la prise et la quantité d'eau disponible pour les réactions chimiques diminue. Ceci se traduit par un freinage de la cinétique d'hydratation. On parle « d'hydro-désactivation ». Ce couplage est également pris en considération.

Dans un deuxième temps, des simulations numériques seront présentées pour des matériaux à base de ciment CEM I. Elles auront pour but de valider le modèle étudié en confrontant les résultats numériques (portant sur les teneurs en hydrates, la porosité et le retrait chimique)

avec les mesures expérimentales présentées au chapitre 2, ainsi qu'avec des données issues de la littérature.

Dans un troisième temps, l'activité pouzzolanique est intégrée au modèle pour prendre en compte l'ajout de cendres volantes en remplacement du ciment. Une cinétique de consommation de la portlandite par des cendres volantes est proposée. L'évolution de la teneur en portlandite est confrontée avec les données expérimentales issues de la littérature.

3.2 État de l'art sur des modèles d'hydratation

Un survol des principaux modèles numériques simulant l'avancement de l'hydratation du ciment est présenté afin de situer le modèle utilisé dans la thèse par rapport à ceux existant. Les modèles référencés dans la littérature peuvent être classés en quatre grandes familles.

3.2.1 Modèles analytiques

3.2.1.1 Modèle de type nucléation-croissance

Un premier exemple de modèle analytique décrivant la cinétique d'hydratation est de type nucléation et croissance. Comme son nom l'indique, la vitesse d'hydratation peut être exprimée comme étant le produit mathématique de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance des hydrates de la manière suivante [158] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = G(t) \frac{dN(t)}{dt} \quad (3.1)$$

où le terme $dN(t)/dt$ représente la vitesse de nucléation et $G(t)$ est la vitesse de croissance des germes. $N(t)$ peut être exprimée de trois manières différentes :

- vitesse de nucléation nulle quand toutes les sites de nucléation sont occupés :

$$N(t) = N_{\infty} \quad (3.2)$$

- vitesse de nucléation constante (interprétation physique : diminution linéaire du nombre de sites de nucléation) :

$$N(t) = kt \quad (3.3)$$

- si la diminution du nombre de sites de nucléation est exponentielle :

$$N(t) = N_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (3.4)$$

où $N(t)$ et N_{∞} sont le nombre de nuclei au temps t et au bout d'un temps infini. k est une constante de vitesse.

La fonction de croissance d'un nucleus est décrite par l'équation (3.5) suivante :

$$G(t) = t^{P/s} \quad (3.5)$$

où

- P est un entier lié à la dimension du problème dimensionnel. $P = 1$ dans le cas des aiguilles (cas unidimensionnel), $P = 2$ pour des feuillets (cas bidimensionnel) et $P = 3$ pour des polygones (cas tridimensionnel),

- S est lié au mécanisme contrôlant la réaction : $S = 1$ pour une dissolution interfaciale, $S = 2$ si le phénomène est contrôlé par la diffusion des ions à travers les hydrates.

Une équation de type Avrami [9] est souvent proposée pour modéliser la nucléation-croissance des hydrates :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)nkt^{n-1} \quad (3.6)$$

où n dépend du mécanisme de germination des cristaux. n est défini en fonction des deux paramètres P et S , et d'un troisième paramètre Q , comme le montre l'équation suivante :

$$n = \left(\frac{P}{S}\right) + Q \quad (3.7)$$

Il est alors possible d'écrire le taux de nucléation comme suit :

$$\frac{dN}{dt} = (1 - \alpha)nkt^{Q-1} \quad (3.8)$$

Le paramètre Q dépend de la cinétique d'hydratation. $Q = 0$ au début de la nucléation-croissance (cf. équation 3.2), $Q = 1$ lorsque la cinétique est constante (cf. équation 3.3) et Q se situe entre 0 et 1 lorsque la cinétique diminue exponentiellement représentant un phénomène régi par la diffusion ionique à travers les couches d'hydrates (cf. équation 3.4).

L'équation (3.7) indique que, tant que le mécanisme réactionnel reste le même, n est inchangé. Dans la littérature, on trouve différentes valeurs pour le coefficient n dans le cas de l'hydratation du C_3S . Ces valeurs sont recensées dans le tableau 3.1. Elles sont issues d'ajustages à partir de mesures et représentent globalement l'ensemble du processus d'hydratation.

Références	k (h ⁻¹)	n (-)	E/C (-)	Rayon moyen (μm)
Kondo et Ueda [103]	-	1, 10	0, 5	2 - 5
	-	0, 67	0, 5	2 - 5
	-	1, 13	0, 5	5 - 8
	-	0, 81	0, 5	5 - 8
	-	1, 12	1	2 - 5
	-	0, 79	1	2 - 5
Older et Schuppstuhl [145]	-	1, 10	0, 5	3 - 4
	-	1, 10	0, 5	1 - 2
Berliner <i>et al.</i> [34]	0, 004	1, 86	0, 3	2 - 3
	0, 006	1, 72	0, 5	2 - 3
	0, 007	1, 66	0, 7	2 - 3

TAB. 3.1 : Paramètres cinétiques (k et n) de l'équation d'Avrami (cas de l'hydratation du C_3S) [158].

Powers, Lea et Taylor sont les premiers chercheurs à avoir utilisé l'équation d'Avrami (3.6) pour décrire la cinétique d'hydratation. On parle des équations d'Avrami dans le cas où le mécanisme réactionnel évolue et où n varie. Cependant, dans la littérature, on considère généralement une

seule équation (3.6) qui englobe tout le mécanisme. L'utilisation de cette équation qui repose généralement sur une calibration du paramètre k et de l'exposant n ne traduit pas clairement les mécanismes d'hydratation qui sont réellement en jeu. D'autre part, alors que l'équation d'Avrami est écrite pour un système homogène où la nucléation a lieu de manière aléatoire, il est connu, que dans le cas du ciment, la nucléation est un processus hétérogène car elle se produit à la surface des particules en cours d'hydratation [41, 82]. Malgré ces inconvénients, l'équation d'Avrami est la plus utilisée pour décrire l'hydratation du ciment en raison de sa forme analytique simple et donc de sa facilité d'application.

3.2.1.2 Modèle de dispersion

Un deuxième exemple de modèle analytique a été proposée par Knudsen [101]. Dans le but d'inclure l'effet de la finesse des grains sur la cinétique d'hydratation d'un ciment (dont la taille des grains est généralement polydispersée), l'auteur propose un modèle analytique de dispersion régi par les deux principes suivants :

- une cinétique de type linéaire est proposée si l'épaisseur de la couche d'hydrates formés par l'hydratation d'une particule est indépendante de son rayon r ,
- dans le cas inverse, la cinétique de réaction est modélisée par une équation parabolique.

La forme générale du degré d'hydratation est donnée par l'équation suivante :

$$\alpha(r, t) = e^{-\frac{r}{kt^n}} \quad (3.9)$$

où

- t représente le temps,
- $n = 1$ pour une cinétique de type linéaire et $n = 2$ pour une cinétique parabolique.

Dans la forme finale de son modèle de dispersion, Knudsen propose :

$$t = t_0 + t_1 \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \text{ cas d'une cinétique linéaire} \quad (3.10)$$

$$t = t_0 + t_2 \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^2, \text{ cas d'une cinétique parabolique.} \quad (3.11)$$

où

- t_0 est la durée de la phase d'induction,
- $t_1 = r/k$ est un paramètre caractéristique d'une cinétique linéaire,
- $t_2 = r^2/k$ est un paramètre caractéristique d'une cinétique parabolique

avec r étant le rayon moyen des grains. La calibration des paramètres t_1 et t_2 permet de modéliser correctement l'hydratation jusqu'à un degré d'hydratation d'environ 70 %.

3.2.1.3 Modèle contrôlé par la diffusion ionique à travers les couches d'hydrates

Parmi les modèles analytiques fondamentaux, on distingue le modèle de Fujii et Kondo [78] qui décrit spécifiquement le mécanisme de diffusion à travers les hydrates. Ce modèle est consacré à l'hydratation du C_3S , mais est souvent généralisé à l'hydratation du ciment en général selon Bernard *et al.* [36]. Lorsque la surface des grains de C_3S est recouverte par les C-S-H, la

cinétique d'hydratation change considérablement. Le processus de nucléation-croissance s'arrête et l'hydratation est alors contrôlée par la diffusion des ions et de l'eau à travers les couches d'hydrates. Pour un grain anhydre, de taille r^D à la fin du processus de nucléation-croissance (temps t^D), la vitesse de variation du rayon du grain anhydre est [78] :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r^D - r} \quad (3.12)$$

où

- r^D et r sont les rayons des grains qui restent encore anhydres pour $t = t^D$ et $t > t^D$,
- D représente le coefficient de diffusion à travers la couche d'hydrates.

Après intégration entre t^D et $t > t^D$, on obtient :

$$r^D - r = (2D)^{1/2}(t - t^D)^{1/2} \quad (3.13)$$

Le degré d'hydratation (volumique) peut être calculé par :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (3.14)$$

avec R le rayon initial des grains de ciment (supposés sphériques).

L'ensemble des trois équations (3.12), (3.13) et (3.14) conduit à une unique formule donnant α en fonction du temps :

$$(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = (2D)^{\frac{1}{2}}R^{-1}(t - t^D)^{\frac{1}{2}} + (1 - \alpha^D)^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

où α^D est la valeur du degré d'hydratation à partir de laquelle le mécanisme de diffusion-contrôle devient opérant.

L'équation (3.15) de Fujii et Kondo a été utilisées à plusieurs reprises dans des travaux récents portant sur la modélisation de l'hydratation de C_3S . Le tableau 3.2 illustre différentes valeurs de paramètre tirés de la littérature pour l'équation de diffusion-contrôle (3.15) [34, 76, 158]. On observe dans les valeurs de Berliner *et al.* [34] une réduction du coefficient de diffusion quand le E/C diminue. En effet, plus le E/C diminue, plus la part de C-S-H interne est importante ce qui freine la diffusion des ions et vient réduire l'accessibilité des grains anhydres.

Références	D ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	t^D (h)	E/C (-)	Rayon moyen des grains (μm)
Fitzgerald <i>et al.</i> [76]	0,00184	21,5	0,4	7,4
Berliner <i>et al.</i> [34]	0,0042	30	0,3	18,2
	0,026	30	0,5	18,2
	0,16	30	0,7	18,2

TAB. 3.2 : Paramètres utilisés dans l'équation de Fujii et Kondo [78] (cas de l'hydratation du C_3S).

3.2.2 Modèles semi-analytiques

Les modèles macrochimiques utilisent les lois analytiques précitées pour décrire les différents régimes d'hydratation : germination-nucléation (généralement avec l'équation d'Avrami) et diffusion-contrôle (généralement à l'aide du modèle de Fujii-Kondo). Ces modèles s'attachent à décrire l'hydratation de chaque phase du clinker. À cette fin, ils font appel à des données expérimentales qui servent à fitter des paramètres de modélisation (constantes de vitesse, coefficient de diffusion, etc.). Ces modèles quantifient des grandeurs macroscopiques comme les teneurs en hydrates (moles par unité de volume de matériau), la porosité accessible à l'eau, le retrait chimique, etc.

Il est important de prendre en compte l'hydratation de chaque phase du clinker qui n'a pas la même cinétique de réaction, ainsi que les différents régimes d'hydratation (induction, germination-nucléation, diffusion contrôle). À ce titre, Dabić *et al.* [65] ont mis en avant l'importance de la séparation des différentes étapes d'hydratation. Les auteurs ont proposé un modèle qui décrit le processus d'hydratation étape par étape : la phase d'induction lors du contact du ciment avec l'eau, la phase de germination et de nucléation des hydrates et, enfin, la phase régie par la diffusion des ions à travers les couches de C-S-H formés. Cependant, l'application d'équations de type d'Avrami pour ces différents régimes d'hydratation reste critiquable. Dabić *et al.* ne changent en effet que les paramètres cinétiques des équations d'Avrami pour chaque régime.

Applicables pour les ciments Portland classiques de type CEM I, les modèles d'hydratation de Papadakis *et al.* [150] et de Mounanga *et al.* [130] présentent un raisonnement sur le contenu molaire (mol.L^{-1}) des réactifs du mélange et des produits de réaction. L'ensemble de la cinétique est décrit par une seule équation de vitesse de type Avrami (cas du modèle de Papadakis) ou par des données expérimentales tirées de la littérature (cas du modèle de Mounanga [130]). Ces modèles distinguent l'hydratation de chaque phase du clinker, ainsi que les différents hydrates formés. Ils fournissent des estimations satisfaisantes de la teneur en hydrates du matériau durci, notamment les teneurs en portlandite et en C-S-H. Ils permettent, en outre, de prédire l'évolution de la porosité et du retrait chimique au cours du processus d'hydratation par un bilan de volume entre les réactifs et les produits. Cependant, cette modélisation se limite au cas du ciment CEM I où l'eau reste en excès par rapport au ciment (c'est-à-dire : $E/C > 0,42$).

Dans la continuité de ce qu'avait proposé Papadakis *et al.* , et dans le but de déterminer la quantité de portlandite produite au cours de l'hydratation comme donnée d'entrée pour les modèles de carbonatation, Thiery [179] a développé au LCPC un modèle d'hydratation du même type mais qui est applicable quel que soit le rapport E/C . Cependant, le rapport C/S des C-S-H a été fixé à 1,5 dans ce modèle, ce qui est critiquable pour les ciments à base de CEM I.

Enfin, pour l'ensemble de ces modèles, il convient de calibrer les constantes de vitesse pour chaque phase du clinker. Une base de données expérimentales est donc nécessaire. Avec les modèles précités, il manque généralement une distinction des différents régimes d'hydratation (induction, nucléation-croissance et diffusion-contrôle) ou bien cette séparation des phases n'est pas faite de façon correcte (cas notamment du modèle de Dabić *et al.* qui décrit chaque régime à partir d'équation de type Avrami [65]). De plus, la description de la consommation de l'eau

libre dans le matériau n'est généralement pas traitée. Or, comme nous l'avons vu, l'influence intrinsèque du E/C sur l'hydratation est capitale (cf. paragraphe 1.6.4). De plus, pour notre étude du couplage entre hydratation et dessiccation, une description de l'évolution de la teneur en eau au niveau du parement du matériau est indispensable. Il est donc important de combler ces manques de la littérature par un modèle qui permettrait de bien séparer les différents régimes d'hydratation et de prendre en compte la consommation de l'eau libre.

3.2.3 Modèles thermodynamiques

Pour étudier le mécanisme des réactions d'un système chimique général, plusieurs modèles ont été développés en se basant sur une approche thermodynamique. À titre d'exemple, on peut citer le code de calcul géochimique CHESS [70] et les modélisations couplées chimie-transport (en milieu saturé) menées à l'aide du code HYTEC [71]. Ces outils permettent de calculer l'état de solutions aqueuses complexes à l'équilibre ou sous contraintes cinétiques. De plus, ces codes peuvent faire appel à plusieurs bases de données thermodynamiques qui permettent une application dans des domaines aussi divers que la chimie des eaux, l'hydrologie, la bio-géochimie, la chimie nucléaire, les sciences environnementales, etc.

Ce type d'approche thermodynamique a été également utilisée plus spécifiquement dans la modélisation de l'hydratation des matériaux cimentaires. Parmi les modèles thermodynamiques de la littérature, on rapporte les travaux remarquables de Lothenbach *et al.* [112, 113, 120]. Ces modèles décrivent l'hydratation comme un processus de dissolution des anhydres du clinker et de précipitation d'hydrates. En se basant sur l'interaction entre les espèces en solution et sur l'équilibre chimique de la solution, on peut déterminer la compatibilité des phases pour prédire précisément la composition de la solution interstitielle et la formation des principaux produits de l'hydratation. Ce type de modèle est donc intéressant pour déterminer les produits formés lors de l'hydratation de nouveaux matériaux cimentaires où des additions minérales sont incorporées (cendres volantes, laitiers, fumée de silice, fillers calcaires, etc.).

Il est également possible de prendre en compte l'effet de la température sur la nature des hydrates formés. De fait, en fonction de la température d'hydratation, certains hydrates peuvent se former ou pas. Le rapport C/S des C-S-H peut être aussi modifié à partir de 50 °C (cf. paragraphe 1.6.3). Pour illustrer ce type d'approche, on peut se reporter aux travaux de Matschei *et al.* [120] et de Lothenbach *et al.* [112].

Enfin, Lothenbach *et al.* ont introduit des lois cinétiques pour décrire l'avancement de l'hydratation du système en fonction du temps. Cependant, cette vision cinétique reste simple puisqu'elle repose uniquement sur l'utilisation de la loi d'Avrami par exemple [112, 113] et comporte un décalage entre une prise en compte approximative des cinétiques et une description détaillée très précise des équilibres chimiques.

Ainsi, les modèles thermodynamiques ont principalement une fonction explicative de l'hydratation. Ils sont de plus difficiles à coupler avec les modèles décrivant les transferts hydriques.

3.2.4 Modèles associés au développement de la microstructure

Les modèles basés sur le développement de la microstructure permettent de calculer les principales propriétés physiques et mécaniques du matériau. Ces modèles décrivent les processus

d'hydratation de manière géométrique au niveau de chaque grain de ciment (modélisation de la croissance particulaire), puis remontent à des propriétés macroscopiques.

3.2.4.1 Kondo et Ueda, les pionniers ...

Kondo et Ueda [103], (plus tard Pommersheim et Clifton [161]), sont les pionniers de ce type d'approche. Ils considèrent une particule sphérique de C_3S s'hydratant de manière isolée. Entre le C-S-H « externe » et le C-S-H « interne » (cf. paragraphe 1.3.1 et figure 1.7), une barrière métastable d'une épaisseur x existe dès le départ de l'hydratation. L'effet de cette barrière diminue au cours du temps jusqu'à ce que la période d'induction soit terminée et que celle de germination commence. L'existence de deux types de C-S-H et de la barrière intermédiaire représente une bonne base chimique. Par contre, l'hydratation de chaque particule est considérée séparément, c'est-à-dire indépendamment de sa position dans le mélange, ce qui ne reflète pas la réalité des interactions réelles entre les grains du ciment au cours de l'hydratation.

3.2.4.2 HYMOSTRUC

Van Breugel [49] a développé le modèle HYMOSTRUC, basé sur une approche vectorielle qui utilise le même principe que Kondo et Ueda. Le modèle tient compte en plus de l'effet de la constitution de la microstructure (remplissage des vides, gêne entre les hydrates, etc.) sur la vitesse d'hydratation. Les paramètres d'entrée sont le rapport E/C , la granulométrie, la composition chimique du ciment et la température. Durant l'hydratation, les grains de ciment sont graduellement dissous et une couche d'hydrates est formée autour des grains. Cela résulte en une formation externe de particules. Les petits amas isolés d'hydrates se forment pour créer de plus gros amas (nucléation-croissance). Les particules deviennent de plus en plus connectées. Le matériau change et passe d'un système en suspension à un solide poreux comme l'illustre la figure 3.1.

Une donnée de sortie importante du modèle HYMOSTRUC est la distribution poreuse. Les auteurs représentent la distribution poreuse par une équation logarithmique (3.16) :

$$V_p = \varsigma \ln \frac{r}{r_0} \quad (3.16)$$

où V_p est le volume des pores, r est la taille du pore considéré, r_0 est la taille du plus petit pore (fixé à 2 nm) représentant la frontière entre les pores de gel et les pores capillaires. ς est un coefficient qui dépend de la microstructure.

3.2.4.3 CEMHYD3D (NIST¹)

Bentz et Garboczi [25, 26] ont développé une approche tridimensionnelle fondée sur une pixelisation de l'espace (CEMHYD3D) pour simuler l'hydratation du ciment Portland et le développement de la microstructure. Les origines de ce modèle sont les automates cellulaires, c'est-à-dire des réseaux de cellules identiques en interaction les unes avec les autres. Chaque cellule est décrite par son état et par ses voisins. À partir d'images de distribution des particules de

1. National Institute of Standards and Technology

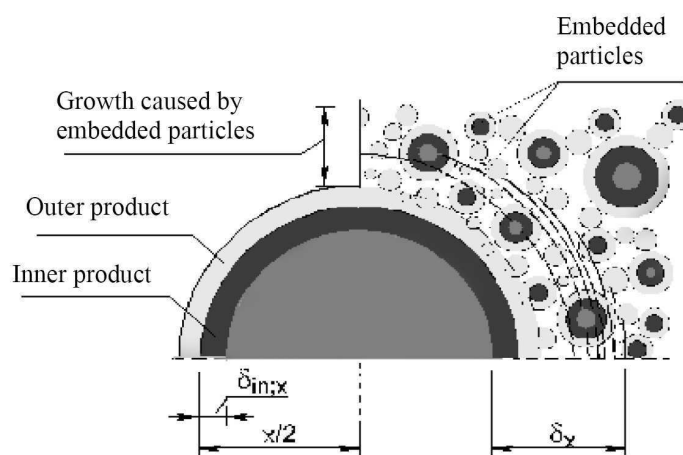


FIG. 3.1 : Schéma d'un grain de ciment s'hydratant selon le modèle HYMOSTRUC [49].

ciment (obtenues par microscopie électronique à balayage), une représentation tridimensionnelle du mélange peut être reconstituée. Le rapport E/C est pris en considération en vue de quantifier l'espacement initial des particules, le degré d'hydratation, la chaleur dégagée et le retrait chimique. La connectivité des phases solides (C-S-H et CH) et la porosité sont calculées à l'aide de la théorie de la percolation. Un exemple d'application de ce modèle est donnée sur la figure 3.2.

CEMHYD3D est un modèle très complet et donne une représentation directe et fidèle d'un système multi-phasique et polydispersé. Le principe d'utiliser l'analyse d'images pour fournir des données d'entrée et des automates cellulaires constitue une base intéressante. Cependant, c'est aussi l'inconvénient du modèle car beaucoup de propriétés, comme la connectivité des différentes phases, la distribution des tailles de pores, la perméabilité et le retrait, dépendent de la limite de la résolution imposée par la taille des pixels, d'autant plus que cette dernière est dans ce cas limitée à 1 μm . Or, dans un matériau cimentaire, comme la taille des petits capillaires peut descendre jusqu'à 10 nm (cf. tableau 1.3 du paragraphe 1.5.2 au sujet des petits capillaires) ; une bonne partie des propriétés ne peut donc pas être simulée, notamment la microstructure des C-S-H.

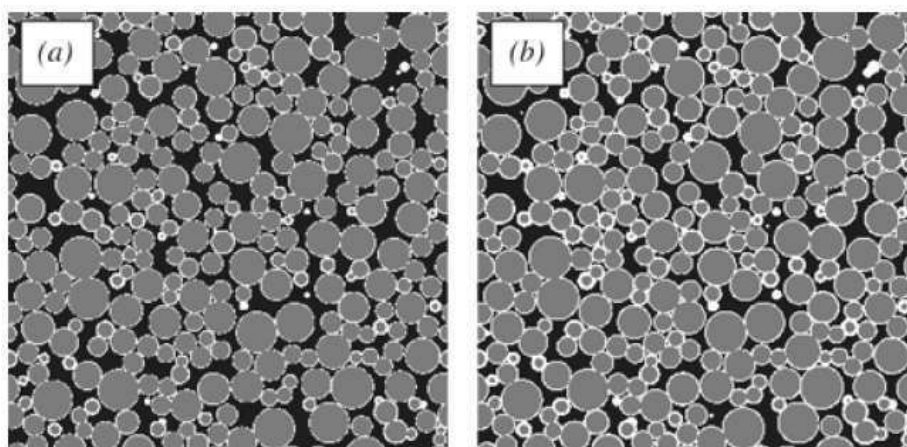


FIG. 3.2 : Image bi-dimensionnelle du modèle CEMHYD3D : les grains de ciment anhydres sont présentés par des sphères grises, la pâte de ciment est en blanc et les pores sont en noir. Les porosités sont : (a) 27,3 % et (b) 22,4 % [27].

3.2.4.4 Du modèle de Navi et Pignat au modèle *pic* (EPFL²)

Navi et Pignat [136, 137, 158] ont présenté un modèle tridimensionnel qui suit l'hydratation de chaque grain de clinker en interaction avec les autres grains. La première approche, basée sur la discrétisation en pixels, considère des particules sphériques du ciment, placées aléatoirement dans un volume numérique supérieur au volume élémentaire représentatif. Deux types de conditions aux bords sont considérées : périodiques ou non périodiques. L'influence de paramètres tels que les dimensions du volume élémentaire représentatif, la granulométrie du ciment, le rapport E/C , la présence des additifs, etc., sur la microstructure, sur les caractéristiques mécaniques et sur la perméabilité est aussi prise en compte. Comme pour le cas de CEMHYD3D, cette approche ne permet pas de définir les pores plus petits que la taille d'un pixel (1 μm). Une deuxième approche analytique est donc développée pour transformer l'espace poreux en un réseau de tubes cylindriques, sans recourir à une discrétisation en pixels [158]. La microstructure de la pâte est ainsi générée en fonction du temps et en fonction de l'évolution du degré d'hydratation. La perméabilité à l'eau liquide est déterminée analytiquement en appliquant la loi de Poiseuille dans chaque tube capillaire.

Le modèle de Navi et Pignat a par la suite inspiré Bishnoi [41] pour développer une approche vectorielle, dénommée *pic*, qui simule de façon très satisfaisante l'évolution de la microstructure d'un ciment en cours d'hydratation, et qui prédit la cinétique d'hydratation. La différence entre *pic* et CEMHYD3D est qu'il n'est pas nécessaire de pratiquer des mesures par microscopie électronique à balayage pour disposer des données d'entrée du modèle. Toutes les particules sont caractérisées par leurs coordonnées (x, y, z) dans le système afin de reconstituer numériquement une imagerie de la microstructure.

Il a d'ailleurs été mis en évidence dans *pic* qu'une simple approche par nucléation-croissance (de type Avrami) n'était pas suffisante pour expliquer un ralentissement de la cinétique après son pic d'accélération. Il faudrait considérer, en plus, une phase de diffusion des ions à travers les couches d'hydrates. Les bibliothèques fournies avec *pic* rendent possible la simulation rapide de systèmes comprenant des millions de grains de ciment, chaque particule étant modélisée individuellement et toutes les interactions étant traitées explicitement. Les microstructures générées par *pic* peuvent être utilisées pour obtenir des informations importantes sur l'évolution des propriétés mécaniques et de durabilité (connectivité et perméabilité des réseaux poreux).

Cependant, comme dans le cas des autres modèles fondés sur le développement de la microstructure, *pic* est limité par une description sphérique des grains du ciment, tandis que la modélisation de certaines caractéristiques microstructurales du matériau (connectivité, tortuosité, etc.) nécessite une prise en compte de particules non sphériques. D'autre part, la taille des pixels 3D dans *pic* est toujours limitée à 0,1 μm , ce qui est toujours plus grand que la taille des petits capillaires (cf. tableau 1.3 du paragraphe 1.5.2 sur la classification des pores). Afin de pouvoir utiliser la microstructure simulée par *pic* pour calculer les propriétés de durabilité du matériau, une meilleure description de la microstructure est nécessaire.

2. École Polytechnique Fédérale de Lausanne

3.2.4.5 École de Dijon

Récemment, de manière à reproduire au mieux les conditions réelles d'hydratation du ciment, Nonat et Garrault [82] ont développé un modèle numérique simulant la germination des C-S-H externes sur la surface des particules des grains C_3S . Dans ce modèle, les C-S-H peuvent se former dans deux directions, une parallèle à la surface anhydre pour couvrir cette surface et une perpendiculaire, ce qui cause un épaissement de la couche d'hydrate. La nucléation est simulée par une génération de nouvelles particules de C-S-H, adjacentes à celles déjà formées. Le développement vertical est obtenu par une duplication des couches de C-S-H dans la direction perpendiculaire (cf. figure 3.3).

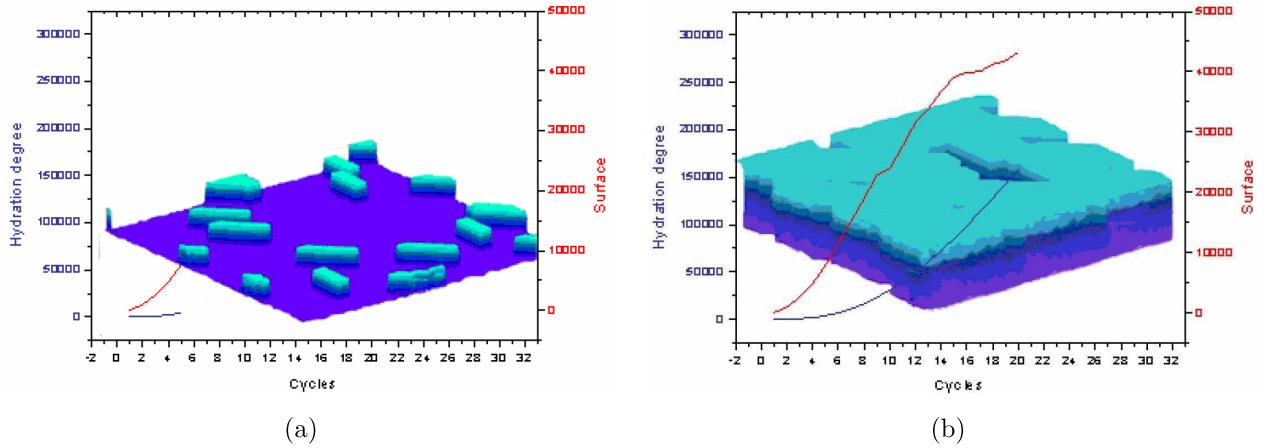


FIG. 3.3 : Simulation numérique de la nucléation-croissance des C-S-H sur la surface des grains de C_3S , modèle de Dijon [83].

L'aspect physique du modèle se base sur les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM), qui montrent une agrégation de particules de C-S-H de taille nanométrique sur la surface des grains de C_3S . La période d'induction est modélisée comme étant le temps nécessaire à la création des noyaux afin que la germination ait lieu. L'accélération des réactions induit une augmentation continue de la surface disponible pour la germination jusqu'à ce qu'il y ait un chevauchement de ces surfaces, ce qui donne lieu à une réduction de la cinétique. Les simulations numériques des cinétiques d'hydratation, basées sur l'agrégation de particules autour de particules initiales, ont permis de quantifier les rapports de « croissance » parallèle et perpendiculaire des C-S-H à la surface des grains de C_3S en fonction de la concentration en ions calcium en solution. Il est observé que :

- la croissance latérale diminue continûment quand la concentration en ions calcium augmente,
- la croissance normale varie très peu mais montre une discontinuité aux environs d'une concentration de 22 mmol.L^{-1} en Ca^{+} , ce qui correspond au passage de la phase β à la phase γ du C-S-H (cf. paragraphe 1.3.1.2 portant sur la stœchiométrie des C-S-H dans la pâte),
- la valeur de la vitesse de croissance dans la direction perpendiculaire s'effectue à forte concentration tandis que celle qui est parallèle est à faible concentration (rapport 1,5) [82].

Cependant, le modèle de Dijon ne permet pas de décrire la phase régie par la diffusion des ions à travers la couche d'hydrates. Étant donné que le mécanisme de nucléation-croissance n'est opérant qu'au jeune âge, une question critique se pose si la première couche de C-S-H n'est

pas encore entièrement formée lorsque le mécanisme de nucléation-croissance ne contrôle plus l'hydratation.

Les auteurs ont utilisé l'équation d'Avrami pour modéliser la fraction de la surface couverte par les hydrates et le volume des produits d'hydratation afin d'aboutir à un avancement de l'hydratation. Les paramètres de l'équation d'Avrami sont calibrés à partir des résultats expérimentaux portant sur l'hydratation du C_3S dans des solutions de concentrations variables en Ca^{2+} . Un inconvénient de cette approche est l'absence de prise en compte des interactions entre les particules de ciment. Néanmoins, ce modèle fournit des informations cruciales en terme de cinétique de nucléation-croissance.

Les modèles associés au développement de la microstructure sont d'un grand intérêt pour décrire le développement des propriétés mécaniques, physiques et microstructurales. Leur sophistication est croissante, d'autant plus que les moyens informatiques sont de plus en plus puissants. Ils présentent néanmoins certains inconvénients. D'une part, ils demandent généralement un temps de calcul assez important (surtout pour la modélisation en trois dimensions), qui peut être un obstacle à leur utilisation dans des domaines industriels quand il s'agit de mettre au point de nouvelles formules de ciment et/ou de béton. D'autre part, ils sont difficilement « couplables » avec des modèles de transfert à cause d'une flexibilité numérique limitée.

3.2.5 Discussion sur le choix du modèle d'hydratation

Il n'existe pas de modèle « parfait », chacun a ses spécificités, ses avantages et ses inconvénients. Cela n'est pas étonnant vu que chaque modèle est développé en fonction d'un objectif d'utilisation bien spécifique : soit pour quantifier précisément les composés chimiques et établir leur compatibilité, soit pour estimer des paramètres mécaniques ou de microstructure. L'intérêt des modèles macroscopiques (cf. paragraphe 3.2.2) est de permettre un couplage pratique avec les transferts d'humidité, d'ions et de gaz.

Dans le cadre de ce travail, les modèles macrochimiques (pouvant être qualifiés de type d'ingénieur) sont juste suffisants et conviennent parfaitement à nos objectifs car :

- ils permettent de suivre efficacement l'hydratation à travers quelques variables globales comme le degré d'hydratation de chaque phase du clinker, la porosité totale et la quantité d'eau chimiquement liée,
- la quantité d'hydrates produits (C-S-H, CH, ettringite, etc.) peut être explicitement déterminée,
- enfin, un modèle macrochimique peut être facilement couplé avec un modèle de transfert hydrique, ce qui est ici l'objectif principal.

Pour ces raisons nous avons opté pour une modélisation de type semi-analytique de l'hydratation des matériaux cimentaires. On s'est focalisé sur une amélioration des modèles existants (notamment ceux de Papadakis *et al.* [150], de Thiery [179] et de Mounanga[129]) afin de rendre le modèle d'hydratation « couplable » avec un modèle décrivant les transferts hydriques.

Il est nécessaire de rappeler les données d'entrée et de sortie de ce type de modèle semi-analytique macrochimique. Les données d'entrée globales sont :

- la composition chimique du ciment utilisé,

- la granulométrie du ciment,
- la formulation du matériau : E/C , teneur en ciment, masse volumique des constituants,
- la température initiale du mélange,
- le type de conservation : endogène, adiabatique, semi-adiabatique, isotherme.

Les données de sorties visées sont justement les variables globales caractérisant l'avancement de l'hydratation telles que :

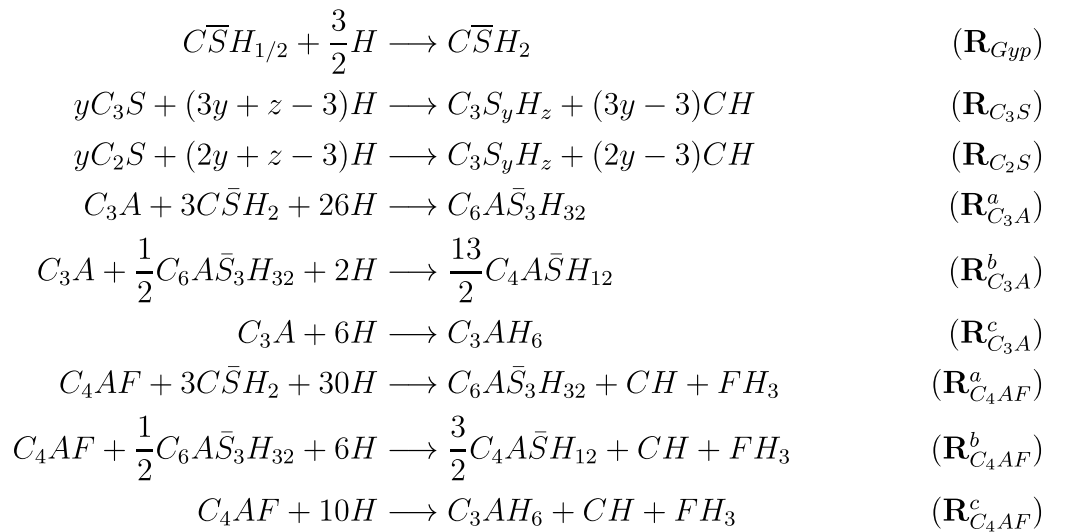
- les temps caractéristiques de consommation du gypse, de l'ettringite et surtout de l'eau libre,
- le degré d'hydratation et l'évolution des teneurs en hydrates : CH, C-S-H, ettringite, mono-sulfoaluminates, etc.,
- la porosité totale,
- l'évolution de la température au cours de l'hydratation,
- le retrait chimique.

3.3 Proposition d'une modélisation

À partir des études bibliographiques du premier chapitre et de l'état de l'art sur des modèles d'hydratation du paragraphe précédent, une modélisation de l'hydratation de type semi-analytique est proposée. Elle est fondée sur les travaux de Papadakis *et al.* [150], Thiery [179] et Mounanga *et al.* [130].

3.3.1 Réactions d'hydratation et produits d'hydratation

En se basant sur la description détaillée du processus d'hydratation du premier chapitre, l'hydratation d'un ciment CEM I est modélisée ici par une série d'équations chimiques dont chacune correspond à l'hydratation d'une des phases du clinker. La stœchiométrie du C-S-H est représentée par la formule $C_3S_yH_z$, ce qui sous-entend la possibilité de tenir compte de la variabilité du rapport C/S ($= 3/y$).



La première réaction ($\mathbf{R}_{Gyp}$) correspond à la recristallisation de l'hémihydrate du ciment en gypse. D'après Beltzung et Wittmann [21] ainsi que Lothenbach et Winnefeld [113], elle est

supposée quasi-instantanée dans les premières minutes qui suivent le contact entre le ciment et l'eau.

Simultanées à l'hydratation du C_3S et C_2S , les réactions concernant le C_3A et le C_4AF varient en fonction de la présence ou non de gypse. En présence de gypse, les différentes réactions associées au C_3A et au C_4AF sont présentées par les équations ($\mathbf{R}_{C_3A}^a$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^a$). Quand le gypse est épuisé, l'ettringite est consommée pour former le monosulfoaluminate qui appartient à la famille des AFm (équations $\mathbf{R}_{C_3A}^b$ et $\mathbf{R}_{C_4AF}^b$). Une fois que l'ettringite est épuisée, C_3A et C_4AF réagissent directement avec l'eau pour produire l'hydrogarnet (C_3AH_6). Il convient de noter que cette séparation des séquences d'hydratation de C_3A reste très simplificatrice. De fait, plusieurs études ont reporté une réaction très rapide entre l'aluminate tricalcique et l'eau, dès le départ, pour former des hydrates métastables (C_4AH_{19} et C_2AH_8), et ceci même en présence de gypse (cf. paragraphe 1.2.1.3 pour plus de détails sur l'hydratation du C_3A pur). Cependant, cette description séquentielle de l'hydratation reste suffisante pour le niveau de sophistication requis.

3.3.2 Modélisation de la cinétique d'hydratation

L'hydratation est d'abord considérée étape par étape sur le plan des cinétiques chimiques. Pour l'hydratation du ciment, notre modèle suppose qu'il y a trois étapes [36, 65, 176] :

- la phase d'induction,
- la phase de nucléation et de croissance des hydrates,
- la phase où l'hydratation est contrôlée par la diffusion des ions à travers les couches d'hydrates.

Il est possible de définir le degré d'hydratation α_i pour chaque phase du clinker ($i = C_3S, C_2S, C_3A$ et C_4AF). On utilise une variable $\mathcal{A}_i$ s'apparentant à l'affinité chimique qui traduit la cinétique intrinsèque vis-à-vis de la seule réaction chimique (donc sans l'effet de la température et de la consommation d'eau). $\mathcal{A}_i$ est une fonction adimensionnelle. D'un point de vue thermodynamique, $\mathcal{A}_i$ représente l'écart des potentiels chimiques des espèces en solution par rapport à l'équilibre. Un temps caractéristique τ_i associé à ces mécanisme pour chaque phase du clinker est aussi introduit. Le paramètre τ_i représente l'échelle des temps à laquelle les réactions se produisent. Pour la phase i , le taux d'avancement de l'hydratation s'écrit donc :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} \mathcal{A}_i(\alpha_i) \mathcal{F}(T) \mathcal{H}(\phi_l) \quad (3.17)$$

où :

- $\mathcal{F}(T)$ est un terme tenant en compte de la thermoactivation des réactions,
- $\mathcal{H}(\phi_l)$ décrit l'effet de la consommation d'eau sur la cinétique d'hydratation. $\mathcal{H}(\phi_l)$ dépend de la teneur en eau libre ϕ_l dans le matériau.

3.3.2.1 Régime d'induction

La première phase qui se produit lors du contact du ciment avec l'eau est la dissolution du clinker avec une légère formation d'hydrates. Cette phase continue jusqu'à ce que la concentration des ions dans la solution interstitielle soit suffisante pour que la majeure partie de la précipitation

ait lieu. Étant donnée que cette période est relativement courte et peu active d'un point de vue chimique, $\mathcal{A}_i$ est supposée constante, c'est-à-dire :

$$\mathcal{A}(\alpha_i) = 1 \quad (3.18)$$

$$\tau_i = \frac{t_i^{NC}}{\alpha_i^{NC}} \quad (3.19)$$

où t_i^{NC} est la durée de la phase d'induction au bout de laquelle la phase de nucléation-croissance est initiée. α_i^{NC} est la valeur du degré d'hydratation à la fin de la phase d'induction, ce qui correspond au début de la phase de nucléation-croissance.

Il convient de signaler que pendant la phase d'induction, l'influence de la consommation d'eau (au travers de $\mathcal{H}$) sur le taux d'avancement de l'hydratation reste négligeable.

3.3.2.2 Régime de nucléation et de croissance

Ce régime peut être représenté par l'équation d'Avrami [9] (cf. paragraphe 3.2.1). Écrite pour chaque phase du ciment, cette équation a pour expression :

$$-\ln[1 - (\alpha_i - \alpha_i^{NC})] = [k_i(t - t_i^{NC})]^{n_i} \quad (3.20)$$

où k_i et n_i sont caractéristiques de chaque phase du clinker : n_i est l'ordre de la réaction et k_i est une constante de vitesse. Leurs valeurs sont calibrées grâce à une confrontation des résultats numériques avec des résultats expérimentaux. L'expression (3.20) peut être écrite également en fonction de la seule variable α_i de la façon suivante :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = n_i k_i^{n_i} [1 - (\alpha_i - \alpha_i^{NC})] [-\ln(1 - (\alpha_i - \alpha_i^{NC}))]^{1 - \frac{1}{n_i}} \quad (3.21)$$

La fonction $\mathcal{A}_i$ et le temps caractéristique τ_i s'écrivent alors :

$$\mathcal{A}_i(\alpha_i) = \frac{(1 - \alpha_i + \alpha_i^{NC})}{[-\ln(1 - \alpha_i + \alpha_i^{NC})]^{\frac{1}{n_i} - 1}} \quad (3.22)$$

$$\tau_i = \frac{1}{n_i k_i} \quad (3.23)$$

3.3.2.3 Régime contrôlé par la diffusion

La phase de diffusion commence lorsque les hydrates formés sont devenus assez épais pour que l'hydratation soit conditionnée par la diffusion des ions à travers les couches d'hydrates. Elle représente donc le ralentissement des réactions au-delà d'un degré critique d'hydratation (α_i^D) correspondant au début de la phase de diffusion (t_i^D) et à une épaisseur suffisante des hydrates autour des grains du ciment.

La phase de diffusion de l'hydratation a été étudiée par plusieurs auteurs [25, 35, 78]. D'après Fujii et Kondo [78] (cf. paragraphe 3.2.1.3), on peut décrire le degré d'hydratation pour cette phase à partir de l'équation suivante :

$$(1 - \alpha_i)^{\frac{1}{3}} = -\frac{(2D_i)^{\frac{1}{2}}}{R} (t - t_i^D)^{\frac{1}{2}} + (1 - \alpha_i^D)^{\frac{1}{3}} \quad (3.24)$$

où D_i représente le coefficient de diffusion des ions à travers la couche d'hydrates pour la phase i et R est le rayon initial des grains du clinker au moment où la phase de diffusion-contrôle est initiée. On peut légitimement faire l'hypothèse que le rayon des grains de ciment ne change pas pendant la phase de nucléation-croissance. Le rayon R est donc assimilable au rayon initial des grains.

L'équation (3.24) peut également être écrite de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{3D_i}{R^2} \frac{(1 - \alpha_i)^{\frac{2}{3}}}{(1 - \alpha_i^D)^{\frac{1}{3}} - (1 - \alpha_i)^{\frac{1}{3}}} \quad (3.25)$$

En résumé, selon les équations (3.17) et (3.25), l'affinité chimique et le temps caractéristique chimique pendant la phase de diffusion-contrôle s'écrivent :

$$\mathcal{A}_i(\alpha_i) = \frac{(1 - \alpha_i)^{\frac{2}{3}}}{(1 - \alpha_i^D)^{\frac{1}{3}} - (1 - \alpha_i)^{\frac{1}{3}}} \quad (3.26)$$

$$\tau_i = \frac{R^2}{3D_i} \quad (3.27)$$

Les paramètres α_i^D et D_i sont obtenus par fittage des données expérimentales (voir paragraphe 3.4.2).

3.3.2.4 Influence de la consommation d'eau

Au cours de l'hydratation, l'eau est consommée et la diminution de la quantité d'eau disponible provoque un ralentissement de la cinétique d'hydratation. L'effet de la consommation d'eau sur la cinétique d'hydratation est traduit au travers de la fonction $\mathcal{H}(\phi_l)$ introduite dans l'équation (3.17). Ce terme $\mathcal{H}(\phi_l)$ doit décroître jusqu'à devenir nul quand la teneur en eau du matériau chute en dessous d'un seuil critique.

En se reportant au paragraphe 1.6.5 portant sur l'influence de l'humidité relative interne sur la cinétique d'hydratation, le processus d'hydratation apparaît fortement ralenti quand l'humidité relative interne (caractérisant la phase gazeuse des pores) passe en dessous de 80 %. Celui-ci est complètement arrêté aux alentours d'une humidité de $HR = 70$ %. Ce seuil portant sur l'humidité relative correspond à une teneur en eau critique (dénommée ϕ_l^{cr}) qui évolue en fonction de l'avancement de l'hydratation du fait de l'évolution de la microstructure (taille des pores), et donc de la courbe de pression capillaire, au cours de l'hydratation.

La valeur de ϕ_l^{cr} dépend de la porosité du matériau et de l'isotherme de désorption reliant le taux de saturation du matériau à son humidité relative interne. Dans un premier temps, il est possible d'écrire :

$$\mathcal{H} = H(\phi_l - \phi_l^{cr}) \left(\frac{\phi_l - \phi_l^{cr}}{\phi_l^0 - \phi_l^{cr}} \right)^\beta \quad (3.28)$$

où

- H est la fonction d'Heaviside ($H = 1$ quand $\phi_l \geq \phi_l^{cr}$ et 0 dans le cas contraire),
- ϕ_l est la teneur en eau du matériau,
- ϕ_l^0 est la teneur en eau initiale du matériau.

La forme de $\mathcal{H}$ qui est choisie est une loi en puissance qui traduit le fait que la cinétique est fortement freinée quand ϕ_l décroît, jusqu'à s'annuler quand $\phi_l = \phi_l^{cr}$. Le terme élevé à la puissance β est une saturation en eau liquide réduite.

3.3.2.5 Influence de la granulométrie des grains de ciment

En étudiant la cinétique d'hydratation de particules de ciment de taille variable, Bezjak [39] a conclu que les particules de taille identique s'hydratent à la même vitesse et que l'hydratation d'un ciment composé de grains de taille variable est le résultat de réactions qui ont des vitesses différentes. Ainsi, à un instant donné, les plus petits grains peuvent être complètement hydratés alors que les plus gros ne le sont que très partiellement. Pour un échantillon de ciment de grains de taille variable, en sommant les résultats obtenus sur toutes les tailles de particules que l'on peut rencontrer, Bezjak a déduit un degré globale d'hydratation à partir de l'équation suivante :

$$\langle \alpha_i \rangle = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \mathcal{W}(R) \alpha_i(R) dR \quad (3.29)$$

où

- $\mathcal{W}(R)$ dénote le fonction de distribution massique des tailles de grain,
- $\alpha_i(R)$ est le degré d'hydratation du grain de rayon R ,
- $R_{\min}$ et $R_{\max}$ sont respectivement les tailles minimales et maximales des grains de ciment.

Le taux d'avancement de chaque phase peut donc s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{d \langle \alpha_i \rangle}{dt} = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \mathcal{W}(R) \frac{d\alpha_i(R)}{dt} dR \quad (3.30)$$

Enfin, pour décrire la courbe granulaire du ciment, Knudsen [101] propose d'utiliser la loi statistique de Rosin-Rammler :

$$\mathcal{W}(R) = \frac{1}{R_0} \exp \left(-\frac{R}{R_0} \right) \quad (3.31)$$

où R_0 est une dimension caractéristique de la distribution granulaire.

En se référant aux travaux de Bezjak [39] et de Knudsen [101] sur l'influence de la granulométrie du ciment sur la cinétique d'hydratation, l'effet de la taille des grains peut être pris en compte. La taille des grains influence peu la phase de nucléation-croissance puisque le mécanisme principal est alors régi par la formation d'hydrates sur les grains anhydres. Par contre, l'effet de la granulométrie influence principalement la phase de diffusion des ions et de l'eau à travers les couches d'hydrates formées. Cela remet en cause l'expression simpliste (3.25) de l'équation de Fujii et Kondo ([78]), utilisée par Bernard *et al.* [36] puisque le rayon R est le rayon moyen des grains. Dans ce cas, où la granulométrie est ramenée à un rayon seul rayon, toutes les particules, même celles de taille très différente, sont contrôlées par le même mécanisme de diffusion. En

toute rigueur, il convient d'écrire l'équation de la cinétique pour l'étape de diffusion associée à la phase i du clinker (3.25) de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \left(\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{\mathcal{W}(R)}{R^2} dR \right) \frac{3D_i(1 - \alpha_i)^{\frac{2}{3}}}{(1 - \alpha_i^D)^{\frac{1}{3}} - (1 - \alpha_i)^{\frac{1}{3}}} \quad (3.32)$$

L'hypothèse que chaque grain (quelque soit sa taille) possède la même fraction massique de C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF permet d'écrire le degré d'hydratation global comme suit :

$$\alpha = \sum_i < \alpha_i > \varphi_i \quad (3.33)$$

3.3.2.6 Thermoactivation de l'hydratation

On a évoqué dans la partie bibliographique le caractère fortement exothermique des réactions d'hydratation qui peut se traduire par une importante élévation de la température du béton au cours de la prise. Cet apport d'énergie permet d'accélérer le durcissement du matériau. Ce couplage thermochimique de l'hydratation du ciment (souvent appelé thermoactivation) est représenté par le terme $\mathcal{F}(T)$ dans l'équation cinétique (3.17).

Verbeck [187] a constaté que l'équation d'Arrhenius, valable pour la plupart des réactions chimiques, pouvait aussi s'appliquer dans le cas de l'hydratation du ciment et pour une large gamme de température allant de -10 à 80 °C. Aujourd'hui, c'est aussi l'équation la plus couramment utilisée pour décrire la thermoactivation des réactions d'hydratation des matériaux cimentaires [66, 185, 191].

Si on admet une température de référence $T_0 = 293$ K (20 °C), la cinétique d'hydratation à température T est modifiée par rapport à T_0 par le terme suivant :

$$\mathcal{F}(T) = \exp \left[\frac{E_i^a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.34)$$

où :

- E_i^a est l'énergie d'activation apparente des réactions de la phase i du clinker. En effet, chacune des réactions d'hydratation a sa propre énergie d'activation. Le terme d'énergie d'activation apparente pour la phase i est utilisé lorsque l'on globalise le phénomène en parlant de tout le processus d'hydratation de cette phase [66]. E_i^a varie entre 35 et 45 kJ.mol $^{-1}$.
- R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31$ J.mol $^{-1}$.K $^{-1}$).

L'énergie d'activation apparente ne dépend en principe ni de la température ni du degré d'avancement des réactions chimiques. Cependant, dans le cas des réactions d'hydratation du ciment, les mesures expérimentales contredisent ce principe. Cette influence est attribuée au fait que l'hydratation passe d'un régime de nucléation-croissance à un régime contrôlé par les phénomènes diffusifs. Or, les variations de température peuvent modifier le seuil portant sur le degré d'hydratation qui conduit à un régime diffusionnel. Ceci explique que l'énergie d'activation puisse dépendre de la température ou du degré d'hydratation, ce qui est finalement équivalent. On propose de négliger cet aspect dans la modélisation car au moment, où la phase diffusionnelle est atteinte, la chaleur générée par l'hydratation sera déjà presque totalement dissipée

(notamment en ce qui concerne les essais du laboratoire portant sur les petites éprouvettes). E_i^a est donc supposée constante pour chaque phase du clinker au cours de tout le processus d'hydratation et est donnée dans le tableau 3.3.

Composant	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
E_i^a/R (K)	4500	2500	5500	4200

TAB. 3.3 : Valeurs de l'énergie d'activation des phases du clinker d'après Bernard *et al.* [36].

Le couplage entre les réactions chimiques et l'élévation de température est décrit dans le cadre d'une approche thermodynamique, basée sur les travaux de Coussy [63] et Dangla [68]. Le matériau est supposé composé de trois phases distinctes : solide (s), liquide (l) et gaz (g). La phase gazeuse comporte de la vapeur d'eau (v) et de l'air sec (a).

ENTROPIE DU MATÉRIAU

L'entropie totale S du matériau (ramenée à l'unité de volume poreux) est une grandeur additive et est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = S_{sol} + S_{int} + m_j s_j \quad (3.35)$$

où :

- S_{sol} est l'entropie du constituant solide ($J.K^{-1}.m^{-3}$),
- S_{int} est l'entropie des interfaces ($J.K^{-1}.m^{-3}$)
- s_j est l'entropie spécifique de la phase j . $j = l, a$ ou v ($J.K^{-1}.kg^{-1}$),
- m_j est le contenu massique de la phase j ($kg.m^{-3}$).

L'entropie du constituant solide

S_{sol} est calculée de la manière suivante :

$$S_{sol} = S_{sol}^C + S_{sol}^H = m_C s_C + m_H s_H \quad (3.36)$$

Les indices C et H désignent respectivement le ciment anhydre et les hydrates. Ainsi, s_C et s_H sont les entropies spécifiques du ciment et des hydrates par gramme de matériau. m_C et m_H représentent les contenus massiques en ciment anhydre et en hydrates. On peut écrire pour des phases solides supposées incompressibles :

$$s_C = s_C^0 + C_s^C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.37)$$

$$s_H = s_H^0 + C_s^H \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.38)$$

où C_s^C et C_s^H sont respectivement la capacité thermique massique du ciment et des hydrates ($J.K^{-1}.kg^{-1}$), T est la température absolue (K) et l'indice 0 indique la valeur prise dans un état de référence. Il est choisi de ne pas prendre en compte l'influence de la température sur la capacité thermique des phases.

S_{sol} , ramenée au volume de béton, s'écrit donc à la température T :

$$S_{sol} = S_{sol}^0 + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) [(1 - \alpha)C_s^C + \alpha\nu C_s^H] \quad (3.39)$$

avec

- α est le degré d'hydratation (-)
- C est la masse initiale du ciment dans le mélange par unité de volume de matériau frais (kg),
- ν est la masse de hydrates m_H produite par l'hydratation d'un gramme de ciment. ν est un paramètre fourni par l'étude stœchiométrique des réactions. Dans le cas du ciment CEM I étudié, ν peut être traduit par :

$$\nu = \frac{m_H}{\alpha C} = \frac{\alpha + \alpha\lambda}{\alpha C} = 1 + \lambda \quad (3.40)$$

où $\lambda = 0,42$ correspond au rapport stœchiométrique de la réaction d'hydratation qui relie la masse d'eau consommée à la masse de ciment hydraté (la limite stœchiométrique de Powers, cf. paragraphe 1.6.4).

C'est à partir de cette équation (3.39) que le degré d'hydratation (et donc la température du fait du caractère exothermique des réactions en jeu) influence la capacité thermique globale du matériau.

L'entropie des interfaces

S_{int} (liquide-gaz, solide-liquide et solide-gaz) est donnée par l'équation suivante extraite de [68] :

$$S_{int} = \left(\frac{-\phi}{\phi_0} \right)^{-\frac{1}{3}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{S_l}^1 p_c(s, T, \phi_0) ds \right) \quad (3.41)$$

où S_l est le taux de saturation en eau liquide. ϕ est la porosité totale pour un degré d'hydratation donné et ϕ_0 est la porosité pour laquelle $p_c(S_l, T, \phi_0)$ est donnée expérimentalement pour un degré d'hydratation α_0 . À l'échelle microscopique (*i.e.* échelle des ménisques), la pression capillaire est donnée par la loi de Laplace et est inversement proportionnelle au rayon du pore (correspondant à une donnée microstructurale, *i.e.* purement géométrique). Le coefficient de proportionnalité correspond à la tension superficielle entre l'eau et le solide $\gamma(T)$ qui ne dépend que de la température. Il est donc légitime de considérer que :

$$p_c(S_l, T, \phi_0) \simeq \frac{\gamma(T)}{\gamma(T_0)} p_c(S_l, T_0, \phi_0) \quad (3.42)$$

où $\gamma(T)$ et $\gamma(T_0)$ sont les tensions superficielles correspondant à la température T et T_0 à l'interface entre l'eau et le solide.

Ainsi :

$$S_{int} = \left(-\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{-\frac{1}{3}} \frac{\partial}{\partial t} \int_{S_l}^1 \frac{\gamma(T)}{\gamma(T_0)} p_c(s, T_0, \phi_0) ds \quad (3.43)$$

$$S_{int} = \left(-\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{-\frac{1}{3}} \frac{\gamma(T)}{\gamma(T_0)} \int_{S_l}^1 p_c(s, T_0, \phi_0) ds \quad (3.44)$$

Généralement, $p_c(S_l, T_0, \phi_0)$ est donnée à partir de mesures de désorption de vapeur d'eau sur des matériaux stabilisés d'un point de vue hydratation et pour une température fixée de 20 °C (cf. Baroghel-Bouny [12]).

Le contenu massique des phases du matériau

Chaque contenu massique m_j est calculée de la manière suivante :

$$m_l = S_l \phi \rho_l \quad (3.45)$$

$$m_a = (1 - S_l) \phi \rho_a \quad (3.46)$$

$$m_v = (1 - S_l) \phi \rho_v \quad (3.47)$$

où ρ_l , ρ_a et ρ_v sont respectivement les masses volumiques de la phase liquide, de l'air sec et de la vapeur d'eau (kg.m^{-3}).

Entropies spécifiques

Pour l'air sec et la vapeur, s_j est donnée par :

$$s_j = s_{j0} + C_{pj} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{R}{M_j} \ln \left(\frac{p_j}{p_j^0} \right) \quad (3.48)$$

où

- R , M_j et C_{pj} sont respectivement la constante des gaz parfaits, la masse molaire et la chaleur spécifique de la phase j ,
- l'eau est supposée incompressible, ainsi :

$$s_l = s_{l0} + C_{pl} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.49)$$

Le tableau 3.4 donne les valeurs des capacités thermiques utilisées pour les calculs.

	CEM I	Hydrates	Air sec	Vapeur d'eau	Eau liquide
C_p ($\text{J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,750	0,887	1,005	1,030	4,186

TAB. 3.4 : Capacités thermiques massiques à 20 °C extrait de Waller [191].

BILAN D'ENTROPIE DU MATÉRIAU

Dans le cas d'absence d'échanges hydriques avec l'extérieur (conditions endogènes), le bilan d'entropie prend la forme suivante [68] :

$$\frac{\partial S_{int}}{\partial t} + \frac{\partial S_{sol}}{\partial t} + \frac{\partial s_j m_j}{\partial t} = -\text{div} \left(\frac{q}{T} \right) + \frac{r(\alpha, T)}{T} \quad (3.50)$$

où

- r est l'énergie produite par l'hydratation,
- q est le flux de chaleur. Dans le cas où il y a des échanges thermiques avec l'extérieur, le terme $\text{div} (q/T)$ représente la dissipation thermique vers le milieu ambiant.

Détaillons les différentes composantes de l'équation de bilan (3.50)

L'énergie produite par l'hydratation

r est calculée par l'expression suivante :

$$r = q_c C \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (3.51)$$

avec q_c est la chaleur massique d'hydratation du ciment (J.g^{-1}), définie comme la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation complète d'un gramme de ciment. Si la chaleur massique de chaque phase du clinker est donnée, ainsi que leur proportion massique (composition de Bogue), on peut calculer la chaleur dégagée par l'hydratation totale de l'ensemble des phases du clinker :

$$q_c = \sum_i \varphi_i q_i \quad (3.52)$$

où q_i est la chaleur massique de la phase i (J.g^{-1}) et φ_i est la proportion massique de la phase i dans le ciment (g.g^{-1}), $i = C_3S, C_2S, C_3A$ et C_4AF .

Les valeurs des chaleurs massiques de chaque phase du clinker sont mesurées par calorimétrie. Elles sont données dans le tableau 3.5 (d'après D'Aloia [66]).

	C_3S	C_2S	C_3A^3	C_4AF
q_i (J.g^{-1})	510	247	1354	426

TAB. 3.5 : Chaleurs massiques d'hydratation de chaque du clinker [66].

Le flux de chaleur

q est modélisé par la loi de Fourier :

$$q = -K \mathbf{grad} T \quad (3.53)$$

où K est la conductivité thermique du matériau. Cette conductivité a un caractère additif. Elle est une fonction de ϕ et de S_l et est généralement donnée par une loi de mélange :

$$K = K_s + \phi S_l K_l + \phi(1 - S_l) K_a \quad (3.54)$$

avec $K_l = 0,6$ ($\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et $K_a = 0,0262$ ($\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) sont respectivement les valeurs de la conductivité thermique de l'eau liquide et de l'air [165]. Bien que la phase solide (ciment anhydre et hydrates) évolue au cours de l'hydratation, on fait généralement l'hypothèse que sa conductivité thermique reste constante $K_s = 0,92$ ($\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) d'après Dangla [68].

3.3.3 Modélisation de la cinétique de l'activité pouzzolanique

L'activité pouzzolanique des cendres volantes au cours de l'hydratation, présentée au premier chapitre, s'avère complexe puisque les cendres présentent à la fois un effet ralentisseur et accélérateur sur l'hydratation (cf. paragraphe 1.7.2). Des réactions ont lieu au jeune âge (celles liées à la présence d'aluminium) et à long terme (entre la portlandite et la silice amorphe). On

3. La valeur de la chaleur massique du C_3A est donnée pour une conversion de C_3A en ettringite en présence du gypse.

se limite ici à la réaction de consommation de la portlandite par la silice amorphe des cendres volantes, qui est la réaction pouzzolanique principale. Celle-ci intervient au bout d'une dizaine de jours généralement.

Plusieurs modèles, basés sur les équations de type d'Avrami [9] ou de Knudsen [101] (cf. paragraphe 3.2.1), ont été proposés pour prendre en compte la cinétique de consommation de la portlandite. Cette cinétique prend la forme générale suivante (d'après Biernacki *et al.* [40]) :

$$\frac{d\alpha_{CH}}{dt} = k_{CV}(1 - \alpha_{CH})^m(1 - \alpha_{CV})^n \quad (3.55)$$

où :

- α_{CH} et α_{CV} sont respectivement les degrés de consommation de la portlandite et des cendres volantes,
- m et n sont les ordres de la réaction pouzzolanique respectivement par rapport à la portlandite et aux cendres volantes,
- k_{CV} est une constante de vitesse de la réaction pouzzolanique.

On définit le degré de consommation de la portlandite et des cendres volantes comme suit :

$$\alpha_{CH} = \frac{m_{CH}^R}{m_{CH}} \quad (3.56)$$

$$\alpha_{CV} = \frac{m_{CV}^R}{CV} \quad (3.57)$$

où :

- m_{CH}^R et m_{CV}^R sont les masses de portlandite et cendres volantes ayant réagi à l'instant t ,
- m_{CH} est la masse totale de CH produite par l'hydratation du ciment si la réaction pouzzolanique consommant CH n'avait pas lieu,
- CV est la teneur initiale en cendres volantes (donnée par la formulation du matériau).

Rappelons que dans un matériau cimentaire, la portlandite est produite au cours de l'hydratation du ciment, m_{CH} varie donc en fonction du degré d'hydratation du ciment. Pour le cas d'un ciment Portland ordinaire, la portlandite est essentiellement produite par l'hydratation de C_3S et C_2S , et très peu à partir de C_4AF (cf. équations $\mathbf{R}_{C_3S}$, $\mathbf{R}_{C_2S}$ et $\mathbf{R}_{C_4AF}^c$ du paragraphe 3.3.1). La masse de portlandite (m_{CH}) varie linéairement en fonction du degré d'hydratation du ciment α et s'écrit :

$$m_{CH} = C\alpha\gamma_0 \quad (3.58)$$

où γ_0 est la masse de portlandite produite par gramme de ciment hydraté (g.g^{-1}), γ_0 dépend de la composition chimique du ciment (cf. paragraphe 2.3.1). γ_0 est déduit de la stoechiométrie des réactions d'hydratation. À partir de notre modèle ($C/S = 1,7$), nous trouvons dans le cas d'un ciment CEM I :

$$\gamma_0 = 0,422\varphi_{C_3S} + 0,129\varphi_{C_2S} \quad (3.59)$$

ce qui est comparable à l'équation proposée par Waller [191].

Il est possible de relier α_{CH} à α_{CV} à partir de la relation suivante :

$$\alpha_{CH} = \alpha_{CV} \frac{CV}{m_{CH}} \epsilon_0 = \frac{\alpha_{CV}}{\alpha} \frac{\epsilon_0}{\gamma_0} \frac{CV}{C} \quad (3.60)$$

où ϵ_0 est la masse de CH consommée par gramme de CV ayant réagi.

Biernacki *et al.* [40] ont proposé une cinétique de réaction pouzzolanique (équation 3.55) du premier ordre par rapport à CH et CV, soit $m = n = 1$. Ces mêmes auteurs ont proposé un coefficient k_{CV} qui dépend de la température et du rapport initial entre la masse de CH et CV. Cependant, pour une température proche des conditions ambiantes (25 °C), la variabilité de k_{CV} en fonction du rapport massique entre ces deux réactifs est peu marquée. D'autre part, lorsque la réaction pouzzolanique est initiée, l'hydratation est essentiellement en régime diffusionnel, c'est-à-dire en phase de forte décélération. Ce faisant, la chaleur dégagée pendant la phase de nucléation-croissance est à ce stade largement dissipée, justifiant que la température reste proche de la température ambiante. Il est donc légitime de considérer que k_{CV} ne dépend pas de T et est égale à sa valeur à $T = 25$ °C.

Remarquons que contrairement aux expériences menées par Biernacki sur des mélanges purs de CH et de CV, la quantité de CH disponible pour la réaction pouzzolanique varie au cours du temps dans notre cas. Finalement, la cinétique de consommation de la portlandite s'écrit :

$$\frac{d\alpha_{CH}}{dt} = k_{CV} (1 - \alpha_{CH})^m (1 - \alpha_{CH} \alpha \frac{\gamma_0}{\epsilon_0} \frac{C}{CV})^n \quad (3.61)$$

3.4 Résultats numériques - Validation du modèle d'hydratation

Dans cette section, les résultats tirés de la littérature sont utilisés pour calibrer certains paramètres cinétiques de notre modèle décrivant les réactions d'hydratation et pouzzolaniques. Ensuite, afin de valider la modélisation proposée, les données expérimentales portant sur l'hydratation des pâtes de ciment à base de CEM I seront utilisées. Des données issues de la littérature seront également exploitées, notamment pour valider la description proposée des réactions pouzzolaniques.

3.4.1 Données d'entrée du modèle : caractéristiques générales du mélange frais

Les données d'entrée du modèle portent en premier lieu sur la composition chimique, la granulométrie du ciment utilisé et la formulation du matériau. Le contenu molaire initial en C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et $C\bar{S}H_{1/2}$ (en mol/m³ de béton frais) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$N_i^0 = \frac{\varphi_i \rho_C (1 - \phi_{air})}{M_i \left(1 + \frac{E \rho_C}{C \rho_E} + \frac{G \rho_C}{C \rho_G} + \frac{CV \rho_C}{C \rho_{CV}} \right)} \quad (3.62)$$

où :

- E , C , CV et G ⁴ sont respectivement les masses d'eau, de ciment, de cendres volantes et de granulats pour 1 m³ de béton frais,

- φ_i est la fraction massique du constituant i , calculée suivant la méthode de Bogue (-),
- M_i est la masse molaire du constituant i (g.mol⁻¹),
- $\rho_E, \rho_C, \rho_{CV}, \rho_G$ sont respectivement les masses volumiques de l'eau, du ciment, des cendres volantes et des granulats (g.m⁻³),
- ϕ_{air} est la fraction volumique d'air occlus de la gâchée de béton frais (-).

Le contenu molaire initial en eau a pour expression :

$$N_E^0 = \frac{E}{C} \frac{\rho_C(1 - \phi_{air})}{M_E \left(1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G} + \frac{CV}{C} \frac{\rho_C}{\rho_{CV}} \right)} - \frac{3}{2} N_{C\bar{S}H_{1/2}}^0 \quad (3.63)$$

La quantité d'eau réellement disponible pour l'hydratation du ciment est inférieure à celle initialement introduite lors de la gâchée. En effet, la recristallisation de $C\bar{S}H_{1/2}$ sous forme de gypse $C\bar{S}H_2$ selon la réaction ($\mathbf{R}_{Gyp}$) mobilise de l'eau. On doit donc appliquer dans l'équation (3.63) une correction égale à $\frac{3}{2} N_{C\bar{S}H_{1/2}}^0$.

La porosité initiale du matériau frais ϕ_0 est donnée par :

$$\phi_0 = \phi_{air} + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} \frac{(1 - \phi_{air})}{\left(1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G} + \frac{CV}{C} \frac{\rho_C}{\rho_{CV}} \right)} \quad (3.64)$$

3.4.2 Calibration des cinétiques d'hydratation

Dans un premier temps, il est proposé de calibrer les paramètres de la cinétique d'hydratation de chaque phase du clinker, en utilisant les mesures expérimentales de Copeland *et al.* [61] qui ont mesuré séparément les cinétiques d'hydratation de chaque phase du clinker sur des pâtes de ciment ASTM type I ($E/C = 0,4$) dont la composition chimique est fournie dans le tableau 3.6. Le rapport eau/ciment est $E/C = 0,4$. La température est maintenue constante au cours de l'hydratation (conditions isothermes). Ces données fournissent des informations précieuses sur l'évolution du degré d'hydratation de chaque phase du clinker en interaction avec les autres phases. Elles permettent donc de prendre en compte les couplages chimiques entre les phases dans le mélange, ce qui est très enrichissant par rapport à une analyse menée sur phase pure.

Composition Bogue %	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Gypse
ASTM I	55,8	17,1	12,2	6,7	5,1
CEM I 42,5	55,0	15,0	7,9	8,1	4,2
CEM I 52,5 (Le Teil)	64,9	17,3	3,8	6,8	4,5

TAB. 3.6 : Composition chimique du ciment de Copeland [61], de Lothenbach et Winnefeld [113] et du ciment CEM I Le Teil utilisé dans cette étude.

Le rapport C/S des C-S-H est pris égal à 1,7. Il est supposé constant tout au long du processus d'hydratation. La continuité des α_i et des dérivées $d\alpha_i/dt$ entre les trois régimes d'hydratation (induction, nucléation et croissance, diffusion) est assurée. Les paramètres à calibrer sont α_i^{NC} , τ_i , n_i et D_i . La calibration de α_i^{NC} renseigne sur la réactivité pendant la phase d'induction

4. $G = 0$ dans le cas des pâtes de ciment, $G = S$ dans le cas des mortiers.

dont la durée est fixée à 3 heures en accord avec les données expérimentales de Copeland. Les autres paramètres cinétiques issus du fittage sont indiqués dans le tableau 3.7. L'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps de chaque phase du clinker est alors illustrée sur la figure 3.4.

Composant	Induction	Nucléation-croissance			Diffusion-contrôle	
	t_i^{NC} (h)	α_i^{NC} (-)	τ_i (h)	n_i (-)	α_i^D (-)	D (m ² .s ⁻¹)
C_3S	3	0,04	7,9	3,75	0,42	$4,6 \cdot 10^{-18}$
C_2S	3	0,03	45,9	1,55	0,46	$1,8 \cdot 10^{-18}$
C_3A	3	0,12	6,6	3,05	0,52	$4,1 \cdot 10^{-18}$
C_4AF	3	0,03	26,9	1,60	0,62	$3,4 \cdot 10^{-19}$

TAB. 3.7 : Calibration des paramètres de cinétique d'hydratation des quatre phases du clinker.

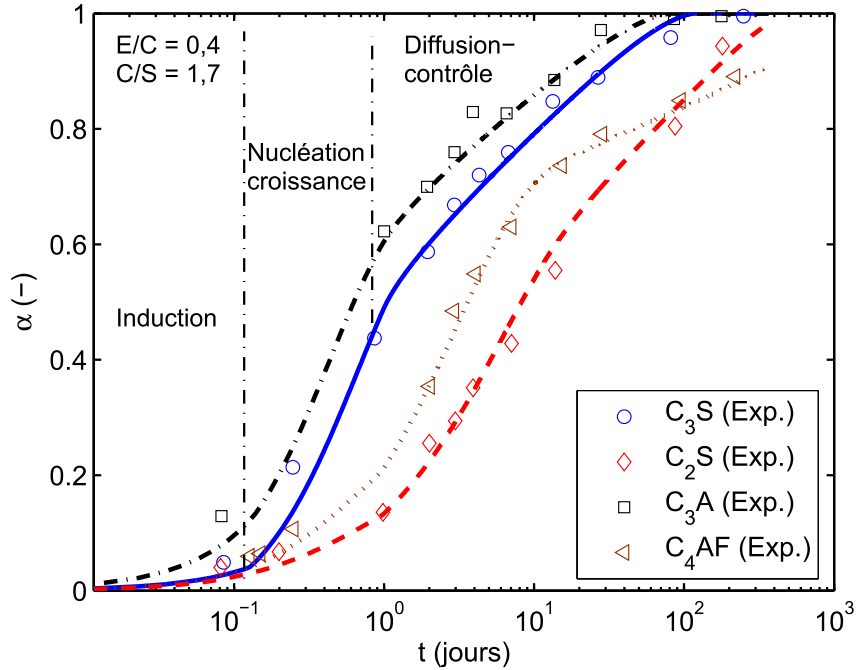


FIG. 3.4 : Calibration des cinétiques d'hydratation des phases du clinker.

On peut observer dans le tableau 3.7 que le degré d'hydratation à la fin de la phase d'induction de C_3A ($\alpha_{C_3A}^{NC}$) est plus élevé que ceux des autres phases. Ceci confirme sa très forte réactivité au jeune âge (même en présence du gypse). On remarque aussi que les phases C_2S et C_4AF sont peu réactives pendant la phase d'induction. Pour ces deux phases, les temps caractéristiques pour la nucléation-croissance sont également les plus élevés. Enfin, on peut constater que l'écart entre les coefficients de diffusion des quatre phases n'est pas significatif confirmant le caractère intrinsèque de ce paramètre (surtout pour C_3S , C_2S et C_3A).

Il est possible également de tester les paramètres cinétiques calibrés (cf. tableau 3.7) dans le cas d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,5$ s'hydratant à $T = 20$ °C (conditions isothermes, cf. Lothenbach et Winnefeld [113]). Le ciment CEM I utilisé par Lothenbach et Winnefeld est différent du ciment employé par Copeland *et al.* [61] de part sa composition chimique (cf.

tableau 3.6) et sa finesse Blaine qui est plus élevée. L'hydratation de ce ciment est suivie par DRX semi-quantitative ce qui permet de déterminer, en fonction du temps, la quantité de chaque phase de clinker non-hydratée. Ces données expérimentales sont comparées avec les résultats numériques obtenus avec le modèle calibré à partir des données de Copeland *et al.* [61] sur la figure 3.5. Il est à noter que le modèle ainsi calibré permet de prédire convenablement l'hydratation de chaque phase du clinker.

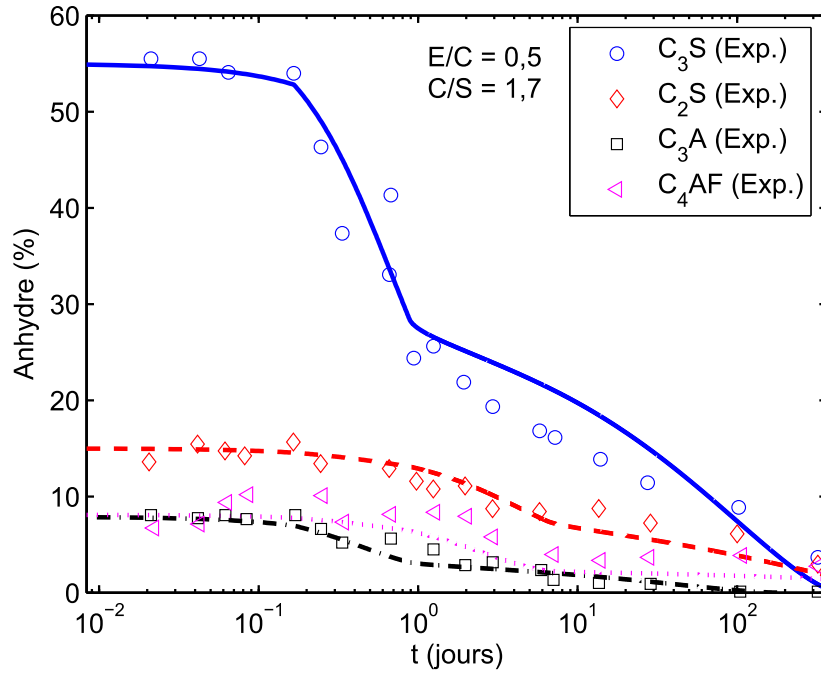


FIG. 3.5 : Quantification des phases du clinker non-hydratées. Comparaison entre simulations numériques et données expérimentales dans le cas du ciment utilisé par Lothenbach et Winnefeld [113].

D'autre part, il est à noter que des études thermiques (cf. paragraphe 1.2.2) ont souvent rapporté un dégagement maximal de chaleur qui se situe au voisinage de 24 heures d'hydratation et qui correspond à un degré d'hydratation de l'ordre de 30 % [176]. Du point de vue thermique, ce pic pourrait être assimilé du moment de passage entre le régime de nucléation-croissance et le régime de diffusion-contrôle. Cependant, d'autres études récentes [41, 183] ont démontré que le régime de nucléation-croissance peut encore se poursuivre après ce pic jusqu'à ce que la surface entière des particules de ciment soit complètement recouverte par les hydrates, ce qui conduit au final au régime de diffusion-contrôle. Cette transition peut être modélisée par un régime d'interaction au niveau de la surface extérieure des hydrates [34, 65]. Dans la limite de notre modélisation, ces réactions interfaciales ne sont pas prises en compte et on propose un début de la phase de diffusion-contrôle pour un degré d'hydratation variant de 0,4 à 0,6 en fonction des phases du clinker concernées.

L'influence du E/C sur la cinétique d'hydratation existe du fait que pour de faibles valeurs de E/C , une plus grande quantité de C-S-H HD est créée du fait d'une réduction d'accessibilité entre les grains de ciment anhydres, ce qui vient freiner la diffusion des ions à travers les couches d'hydrates. Cet aspect n'est pas pris en compte dans la modélisation car les modèles qui

permettent de capter ce genre de comportement sont fondés généralement sur une description géométrique de l'hydratation (remplissage de l'espace par les hydrates).

Ainsi, dans la suite de notre modélisation, les paramètres cinétiques du tableau 3.7 sont considérés comme des valeurs intrinsèques à l'hydratation des quatre phases du clinker. L'influence sur l'hydratation du E/C est prise en compte via la consommation chimique de l'eau et l'exothermie qui est décrite respectivement à travers les deux fonctions $\mathcal{F}(T)$ et $\mathcal{H}(\phi_l)$ de l'équation cinétique (3.17).

3.4.3 Données de sortie du modèle

3.4.3.1 Consommation du gypse

Le gypse est consommé principalement par les réactions $(\mathbf{R}_{C_3A}^a)$ et $(\mathbf{R}_{C_4AF}^a)$. Notons t_{Gyp} le temps au bout duquel le gypse est totalement épuisé. À partir de la stœchiométrie des réactions $(\mathbf{R}_{C_3A}^a)$ et $(\mathbf{R}_{C_4AF}^a)$, t_{Gyp} est déterminé numériquement à partir de l'équation suivante :

$$N_{C\bar{S}H_2}^0 = 3\alpha_{C_3A}(t_{Gyp})N_{C_3A}^0 + 3\alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})N_{C_4AF}^0 \quad (3.65)$$

Si l'équation (3.65) n'admet pas de solution, le gypse est en excès, ce qui est rarement le cas pour les ciments CEM I. Le critère pour que le gypse soit en excès est :

$$3N_{C_3A}^0 + 3N_{C_4AF}^0 \leq N_{C\bar{S}H_2}^0 \quad (3.66)$$

soit :

$$\frac{3\varphi_{C_3A}}{M_{C_3A}} + \frac{3\varphi_{C_4AF}}{M_{C_4AF}} \leq \frac{\varphi_{C\bar{S}H_2}}{M_{C\bar{S}H_2}} \quad (3.67)$$

Si l'hydro-désactivation et la thermoactivation ne sont pas prises en compte, le calcul du temps de consommation du gypse t_{Gyp} dépend uniquement de la composition chimique du clinker (cf. équation 3.67). La figure 3.6 illustre le suivi de la quantité de gypse au cours du temps pour différentes pâtes (sous conditions isothermes).

La prise en compte de l'influence de la consommation d'eau sur la cinétique explique que t_{Gyp} puisse dépendre du rapport E/C . Plus le E/C est faible, plus t_{Gyp} augmente car la cinétique est ralentie. La modélisation, sous conditions isothermes, effectuée sur des pâtes de CEM I du Teil dont le rapport E/C varie de 0,25 (désigné pâte de ciment CH) à 0,6 (pâte de ciment CP), donne un temps d'épuisement du gypse variant entre 25 et 30 heures. Ce résultat est en accord avec des mesures réalisées sur pâtes de ciment CEM I par analyse thermogravimétrique et par diffractométrie des rayons X (semi-quantitative) de Lothenbach et Winnefeld [113].

Enfin, il convient de noter que t_{Gyp} joue un rôle important pour la détermination de la teneur des autres composants puisque les réactions consommant l'ettringite (équations $\mathbf{R}_{C_3A}^b$ et $\mathbf{R}_{C_4AF}^b$) ne commencent qu'une fois le gypse totalement épuisé.

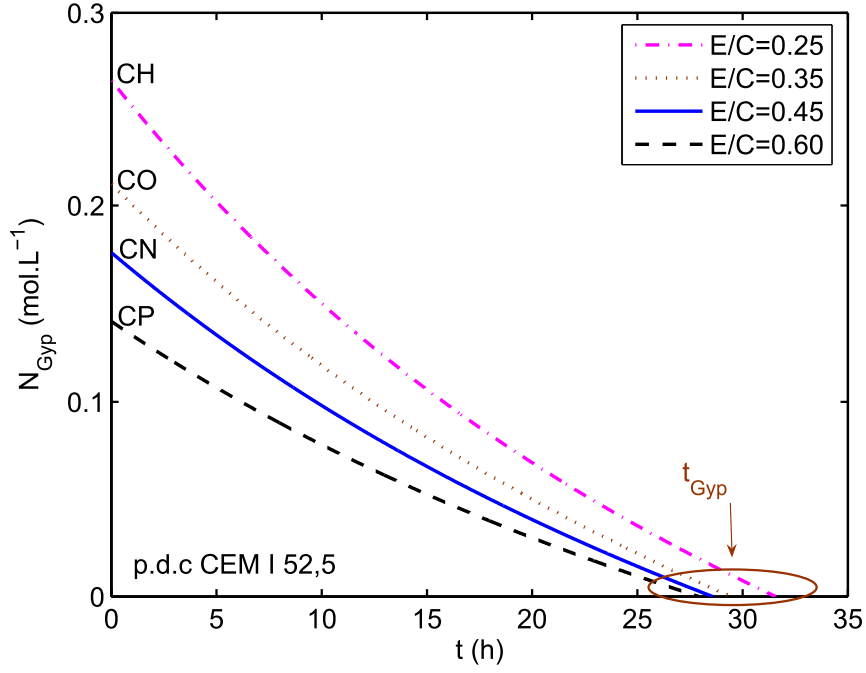


FIG. 3.6 : Calcul du temps de consommation du gypse (conditions isothermes) pour les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP.

3.4.3.2 Consommation de l'ettringite

La quantité maximale d'ettringite produite à $t = t_{Gyp}$ est calculée par :

$$N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_{Gyp}) = \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})N_{C_3A}^0 + \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})N_{C_4AF}^0 \quad (3.68)$$

Alors, pour $t \geq t_{Gyp}$, la quantité d'ettringite consommée est égale à :

$$N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_{Gyp}) - N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t) = \frac{1}{2}[\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})]N_{C_3A}^0(t_{Gyp}) + \frac{1}{2}[\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})]N_{C_4AF}^0(t_{Gyp}) \quad (3.69)$$

L'ettringite est potentiellement épuisée en $t = t_{Ett}$ lorsque $N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_{Ett}) = 0$, soit en combinant les équations (3.69) et (3.68) :

$$\begin{aligned} \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})N_{C_3A}^0 + \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})N_{C_4AF}^0 = \\ \frac{1}{2}[\alpha_{C_3A}(t_{Ett}) - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})][1 - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})]N_{C_3A}^0 \\ + \frac{1}{2}[\alpha_{C_4AF}(t_{Ett}) - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})][1 - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})]N_{C_4AF}^0 \end{aligned} \quad (3.70)$$

Pour un matériau à base de ciment CEM I, l'épuisement de l'ettringite est assez rare. Ceci ne peut être le cas que si la teneur initiale en gypse est faible et/ou si le ciment contient une très forte teneur en C_3A . Un exemple de calcul de t_{Ett} est présenté sur la figure 3.8.

3.4.3.3 Consommation de l'eau

Comme nous l'avons vu, l'eau est consommée au cours de l'hydratation du ciment. Une partie de l'eau est chimiquement liée ($\approx 22 - 25$ % de la masse de ciment CEM I comme l'estime le tableau 2.3), on note son contenu molaire N_E^R . Une autre partie de l'eau remplit la porosité des hydrates, principalement celle des C-S-H. On parle de l'eau physiquement liée qui remplit en moyenne 28 % du volume des C-S-H (voir paragraphe 1.3.1.2).

Composant	Temps	Teneur en hydrates (mol.L ⁻¹)
N_E^R	$\forall t \leq t_{Gyp}$	$\Gamma_1 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_1 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0 + 26 \alpha_{C_3A} N_{C_3A}^0 + 30 \alpha_{C_4AF} N_{C_4AF}^0$
	$t_{Gyp} \leq \forall t \leq t_{Ett}$	$\Gamma_1 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_1 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0$ $+ 26 \alpha_{C_3A}(t_{Gyp}) N_{C_3A}^0 + 30 \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp}) N_{C_4AF}^0$ $+ 2[\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})] C_3A(t_{Gyp})$ $+ 6[\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})] N_{C_4AF}(t_{Gyp})$
	$t_{Ett} \leq \forall t$	$\Gamma_1 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_1 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0$ $+ 26 \alpha_{C_3A}(t_{Gyp}) N_{C_3A}^0 + 30 \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp}) N_{C_4AF}^0$ $+ 2[\alpha_{C_3A}(t_{Ett}) - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})] N_{C_3A}^0$ $+ 6[\alpha_{C_4AF}(t_{Ett}) - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})] N_{C_4AF}^0$ $+ 6[\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t_{Ett})] N_{C_3A}^0$ $+ 10[\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t_{Ett})] N_{C_4AF}^0$

TAB. 3.8 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée au cours de l'hydratation, selon la stœchiométrie des réactions d'hydratation et selon la cinétique d'hydratation de chaque phase du ciment ($\Gamma_1 = z + 3y - 3/y$ et $\Lambda_1 = z + 2y - 3/y$ d'après la stœchiométrie des C-S-H : $C_3S_yH_z$).

La quantité d'eau libre présente dans le mélange à l'instant t est donnée par :

$$N_E(t) = N_E^0 - N_E^R - \frac{\phi_{CSH} \bar{v}_{CSH}}{(1 - \phi_{CSH}) \rho_E M_E} N_{CSH} \quad (3.71)$$

où N_E^R est la quantité d'eau chimiquement liée indiquée dans le tableau 3.8. $\bar{v}_{CSH}$ est le volume molaire des C-S-H (désaturés, cf. tableau 1.2). Pour notre calcul, nous avons opté pour une stœchiométrie du C-S-H correspondant à $C_{3,4}S_2H_3$ ($C/S = 1,7$). Le volume molaire de C-S-H désaturé est de $128 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (cf. tableau 1.2).

Si l'équation $N_E = 0$ admet une solution pour un temps d'épuisement d'eau $t = t_E$, la quantité d'eau introduite est trop faible par rapport à la quantité du ciment qui est en excès. Une fois que l'eau est épuisée, la formation des hydrates est stoppée. La figure 3.7 illustre l'évolution du contenu molaire en eau libre en fonction du rapport E/C des pâtes de ciment CH, CO, CN et CP.

Le temps nécessaire pour la consommation de l'eau t_E dépend de la composition chimique du ciment et de la formulation du matériau (du rapport E/C notamment). On retrouve sur la figure 3.7 que la valeur limite du E/C pour une hydratation complète du ciment (CEM I Le Teil) est comprise entre 0,35 et 0,45, ce qui encadre la valeur proposée analytiquement par Powers qui est de 0,42.

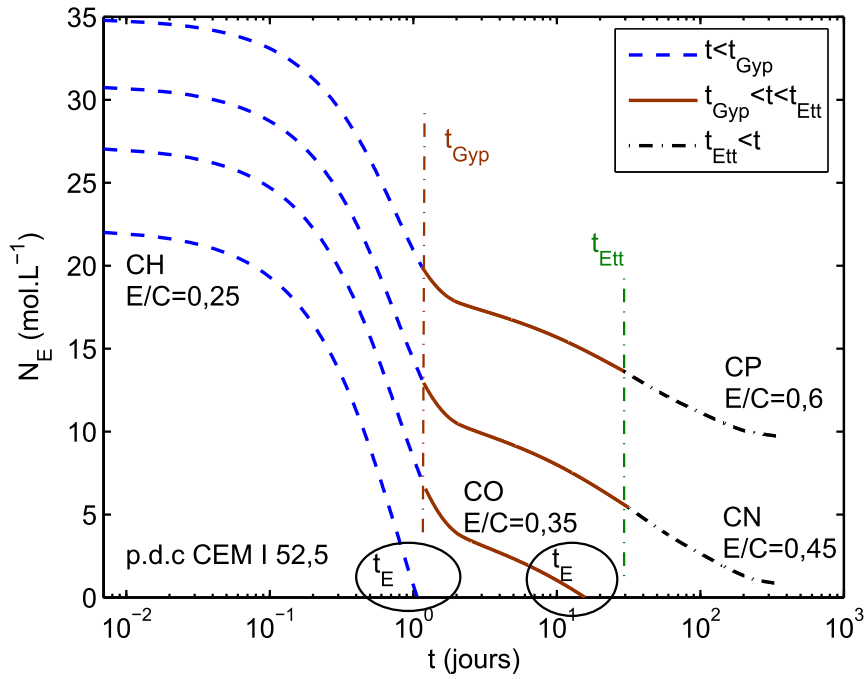


FIG. 3.7 : Consommation de l'eau au cours de l'hydratation pour les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP. Positionnement des temps caractéristique de consommation du gypse, de l'ettringite et de l'eau (conditions isothermes).

3.4.3.4 Teneurs en hydrates et étude de sensibilité portant sur le rapport C/S des C-S-H

Les teneurs des différents hydrates sont calculées à partir des équations du tableau 3.9. Il est possible de calculer à partir du modèle l'évolution de la teneur en hydrates au cours du temps. Le rapport C/S est modulable pour tenir compte de la variabilité qui pèse sur la stœchiométrie des C-S-H.

Une simulation numérique est effectuée pour les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP. Pour ces calculs, le rapport C/S est choisi égal à 1,7 qui est la valeur communément admise dans la littérature. L'évolution en fonction du temps de la teneur en portlandite, en C-S-H, en ettringite et en monosulfoaluminates est présentée sur la figure 3.8 (conditions isothermes). On peut remarquer que les teneurs en ettringite et en monosulfoaluminate sont très faibles par rapport aux concentrations en portlandite et C-S-H qui sont les principaux hydrates formés. Ce comportement est caractéristique du ciment utilisé CEM I PM ES qui est à faible teneur en C_3A (cf. tableau 2.3).

La figure 3.9 illustre la teneur maximale (au bout d'un temps quasi-infini) en C-S-H et en CH en fonction du rapport E/C . On remarque un maximum autour de $E/C = 0,42$. De fait, pour les deux pâtes de $E/C < 0,42$, l'eau est en défaut par rapport à la quantité du ciment. C'est donc l'eau qui est le réactif limitant la formation des hydrates. Ainsi quand E/C croît (en restant inférieur à 0,42), la teneur en hydrates (portlandite et C-S-H) augmente. En revanche, si $E/C > 0,42$, le ciment est en défaut et la teneur maximale en hydrates diminue.

D'autre part, à partir de la relation de Tennis et Jennings [178], il est possible de calculer le rapport entre la masse de C-S-H LD et la masse totale de C-S-H par l'équation suivante :

Composant	Temps	Teneur en hydrates (mol.L ⁻¹)
CH	$\forall t \leq t_{Gyp}$	$\Gamma_2 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_2 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0 + \alpha_{C_4AF} N_{C_4AF}^0$
	$t_{Gyp} \leq \forall t \leq t_{Ett}$	$\Gamma_2 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_2 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0 + \alpha_{C_4AF} N_{C_4AF}^0$ $+ N_{C_4AF}^0 [\alpha_{C_4AF} - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})]$
	$t_{Ett} \leq \forall t$	$\Gamma_2 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_2 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0 + \alpha_{C_4AF} N_{C_4AF}^0$ $+ N_{C_4AF}^0 [\alpha_{C_4AF} - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})] + N_{C_4AF}^0 [\alpha_{C_4AF} - \alpha_{C_4AF}(t_{Ett})]$
C-S-H	$\forall t$	$\Gamma_2 \alpha_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Lambda_2 \alpha_{C_2S} N_{C_2S}^0$
$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$\forall t \leq t_{Gyp}$	$\alpha_{C_3A} N_{C_3A}^0 + \alpha_{C_4AF} N_{C_4AF}^0$
	$t_{Gyp} \leq \forall t$	$N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_{Gyp}) - \frac{1}{2} [\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})] N_{C_3A}(t_{Gyp})$ $-\frac{1}{2} [\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})] N_{C_4AF}(t_{Gyp})$
$C_4A\bar{S}H_{12}$	$\forall t \leq t_{Gyp}$	0
	$t_{Gyp} \leq \forall t$	$\frac{3}{2} [\alpha_{C_3A}(t) - \alpha_{C_3A}(t_{Gyp})] N_{C_3A}(t_{Gyp})$ $+ [\alpha_{C_4AF}(t) - \alpha_{C_4AF}(t_{Gyp})] N_{C_4AF}(t_{Gyp})$
C_3AH_6	$\forall t \leq t_{Ett}$	0
	$t_{Ett} \leq \forall t$	$N_{C_3A}^0 (\alpha_{C_3A} - \alpha(t_{Ett})_{C_3A}) + N_{C_4AF}^0 [\alpha_{C_4AF} - \alpha_{C_4AF}(t_{Ett})]$

TAB. 3.9 : Calcul de l'évolution des contenus molaires des différents hydrates, selon les stœchiométries des réactions d'hydratation et selon la cinétique d'hydratation de chaque phase du ciment ($\Gamma_2=3y-3/y$ et $\Lambda_2=2y-3/y$ d'après la stœchiométrie des $C_3S_yH_z$).

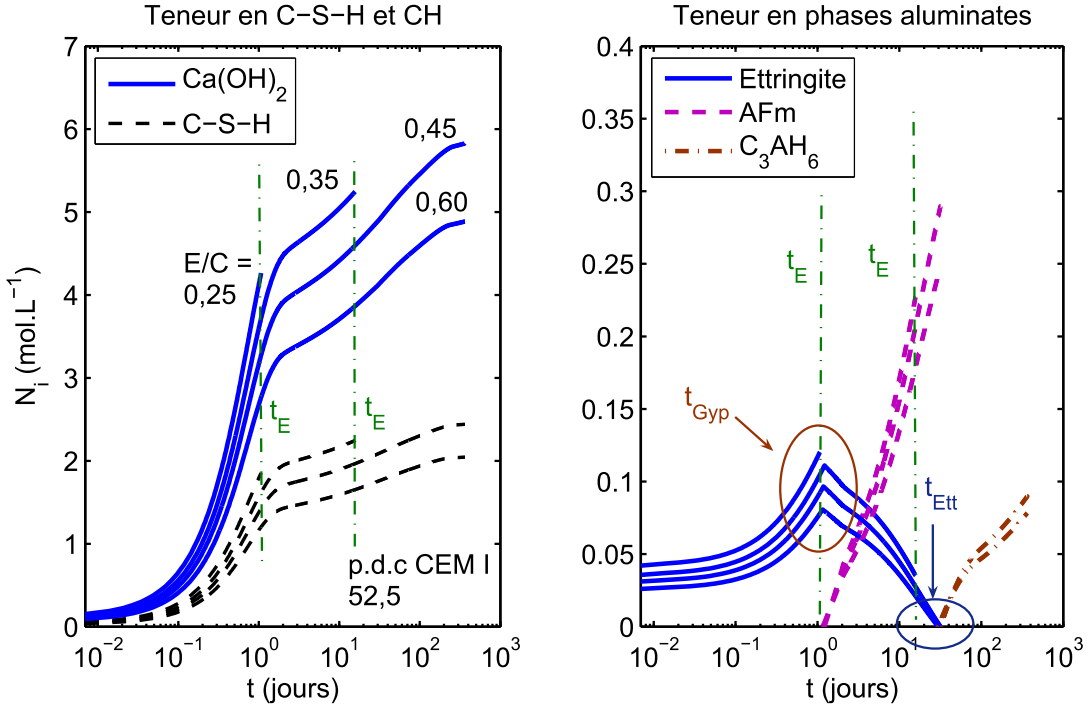


FIG. 3.8 : Teneur en CH, C-S-H, ettringite et AFm en fonction du temps. Pâtes de ciment à base de CEM I du Teil CH, CO, CN, CP (conditions isothermes).

$$r_{LD} = 3,017(E/C)\alpha - 1,347\alpha + 0,538 \quad (3.72)$$

La figure 3.10 représente r_{LD} en fonction du degré d'hydratation pour différentes valeurs de

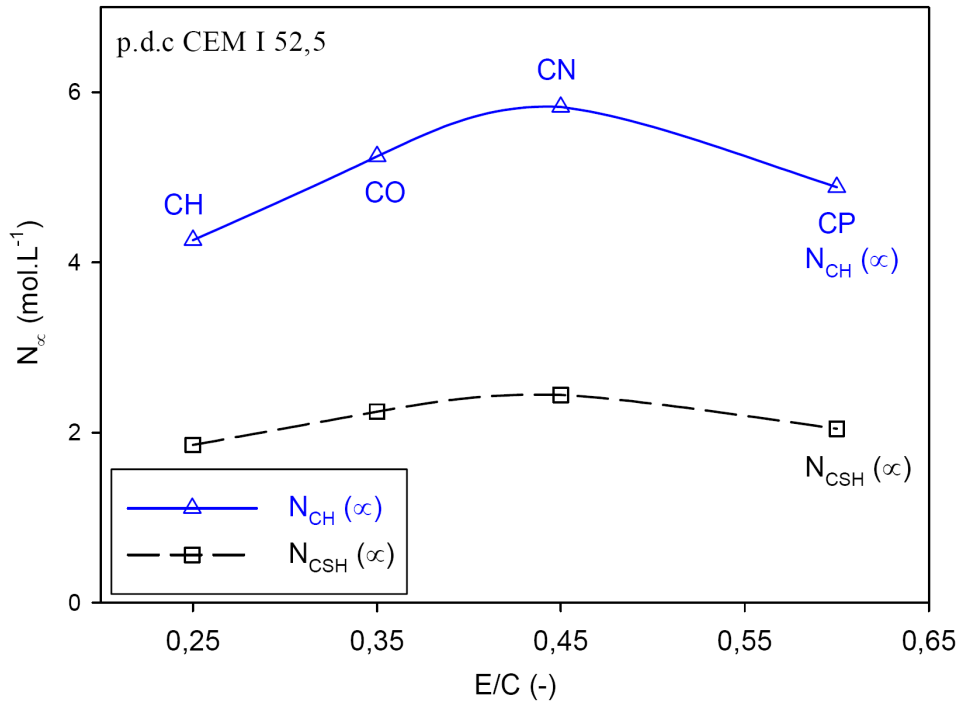


FIG. 3.9 : Contenus molaires en CH et C-S-H des pâtes de ciment CH, CO, CN, CP. Calculs pour un temps d'hydratation quasi-infini (conditions isothermes).

E/C . On peut y voir que la proportion de C-S-H LD augmente avec le rapport E/C . Il est intéressant de constater que pour un E/C de 0,45 (cas du CN) avoisinant le rapport limite correspondant à l'hydratation complète du ciment (0,42), il y a une égale répartition entre les C-S-H internes et les C-S-H externes. En appliquant le rapport r_{LD} calculé à partir de l'équation (3.72), le modèle fournit une estimation de l'évolution de la quantité de C-S-H internes et externes au cours du temps comme l'illustre la figure 3.11. Pour des valeurs de E/C inférieures à 0,45 (CH et CO), on remarque que les hydrates sont principalement produits à l'intérieur des grains de ciment. Au contraire, pour un rapport E/C plus important (cas de CN et CP), les hydrates sont formés principalement vers l'extérieur des grains de ciment et occupent le volume d'eau de la gâchée laissé dans le mélange entre les grains de ciment.

On effectue d'abord une confrontation entre la teneur en portlandite déduite de la modélisation proposée et les mesures de Mounanga *et al.* [130]. Ces résultats sont obtenus sur des pâtes à base du même ciment que celui utilisé ici. Les mesures sont réalisées au très jeune âge (jusqu'à 24 h). Le rapport C/S de la modélisation est pris constant et égal à 1,7 et le calcul est effectué sous conditions isothermes. On note une bonne concordance entre les calculs et les mesures de Mounanga (cf. figure 3.12). L'évolution de la teneur en portlandite en fonction du degré d'hydratation est une courbe maîtresse, indépendante de la formulation du matériau. Ceci a été également rapporté par Mounanga *et al.* [130]. De plus, si l'on considère dans notre modèle que la formation de portlandite n'a pas lieu durant la phase d'induction (cf. notion de « gâchette chimique » décrite au paragraphe 1.2.2), il est possible de déterminer un effet de seuil portant sur la précipitation des cristaux de CH, qui ne s'amorce que pour un degré d'hydratation supérieur ou égal à 7 % comme l'indiquent d'ailleurs les résultats expérimentaux de Mounanga *et al.* [130]. Pour $\alpha < 7$ %, des C-S-H ainsi que de l'ettringite, se forment, mais la création de CH n'est pas encore amorcée.

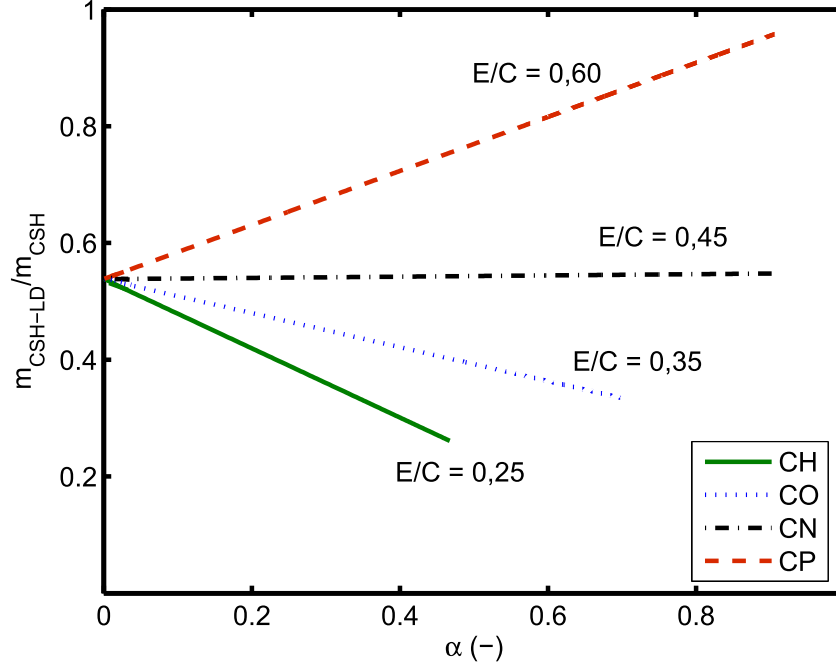


FIG. 3.10 : Rapport entre la masse de C-S-H LD et la masse totale de C-S-H selon le modèle de Tennis et Jennings [178] pour les pâtes CH, CO, CN et CP.

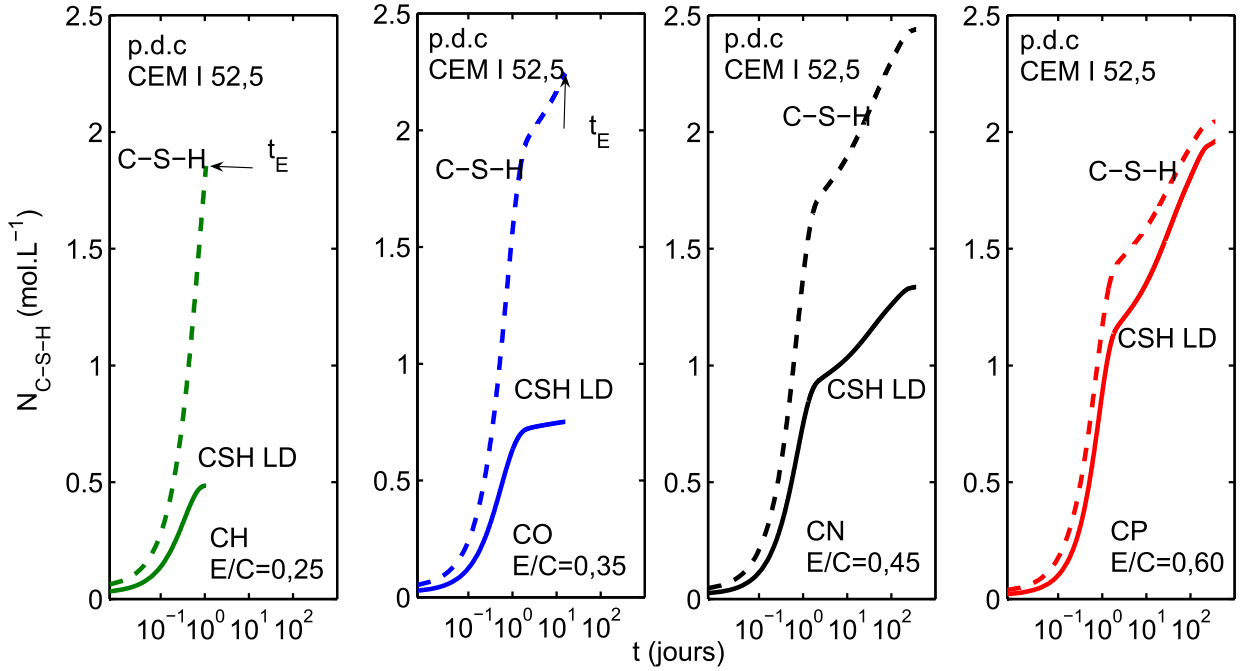


FIG. 3.11 : Évolution de la teneur en C-S-H LD et C-S-H HD en fonction du temps (pâtes de ciment CH, CO, CN et CP. Pour distinguer les C-S-H LD et HD, l'équation (3.72) est utilisée.

Par ailleurs, il a été rapporté dans la littérature que la stœchiométrie des C-S-H (rapport C/S) varie en fonction du rapport E/C des matériaux. Chaussadent *et al.* [57] a d'ailleurs observé expérimentalement que plus le E/C augmente, plus le rapport C/S des C-S-H diminue. L'évolution du E/C a bien sûr alors un impact sur la teneur en CH dans le matériau puisque si le E/C diminue, la teneur en CH augmente (le matériau contient alors moins de C-S-H qui

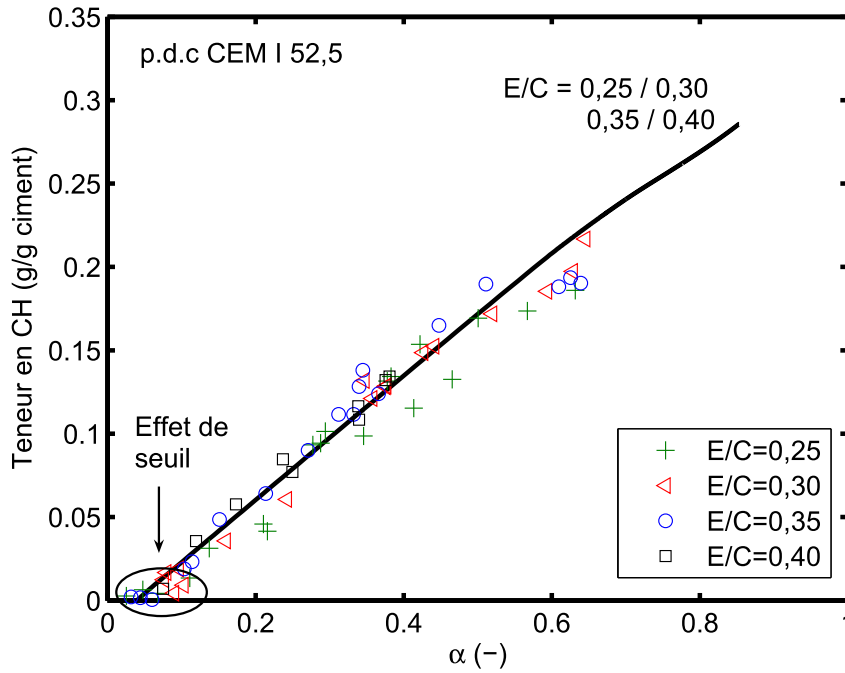


FIG. 3.12 : Teneur en portlandite (par unité de masse de ciment) en fonction du degré d'hydratation. Pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil. Comparaison avec les résultats de Mounanga *et al.* [130]. Simulations et mesures sous conditions isothermes.

sont de plus moins riches en calcium).

On se propose dans un premier temps de tester, à partir de notre modèle, la sensibilité portant sur la teneur en CH vis-à-vis du rapport C/S choisi. Les résultats expérimentaux sont extraits de l'étude de Thiery [179] sur les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP. Utilisant les rapports C/S proposés par Chaussadent *et al.* [57] pour chaque valeur de E/C (figure 3.13), le modèle prédit une très bonne corrélation entre les teneurs en portlandite mesurées par analyse thermogravimétrique et les résultats de simulations numériques (cf. figure 3.14). Tandis que l'utilisation d'un rapport C/S égal à 1,5 (choisi par Papadakis *et al.* [150] par exemple) conduit à un écart significatif entre les simulations et les mesures, particulièrement pour les pâtes de ciment CN et CP quand l'eau devient en excès. Cette analyse a été rapportée dans Nguyen *et al.* [139].

On effectue une seconde simulation portant sur la teneur en portlandite produite quand le C/S est pris constant et égal à 1,7. Les résultats sont indiqués sur la figure 3.14. Ils sont confrontés avec les mesures expérimentales et avec les calculs dans le cas où le rapport C/S est variable. Il est observé que la modélisation avec un C/S constant de 1,7 permet d'obtenir des résultats cohérents avec l'expérimentation. De plus, il apparaît que les variations de la teneur en CH, qui seraient engendrées par la dépendance du C/S en fonction du E/C , sont peu marquées. Ceci justifie le choix fait dans le cadre de ce travail de fixer un rapport $C/S = 1,7$ constant pour l'ensemble des calculs. Enfin, rappelons que le rapport C/S évolue au cours de l'hydratation (cf. section 1.3.1), ce qui n'a pas pu être pris en compte dans notre modélisation. La valeur du rapport $C/S = 1,7$ est une valeur moyenne qui englobe les variations temporelles en fonction de l'âge du matériau et du E/C , mais également les variations spatiales à l'échelle des hydrates.

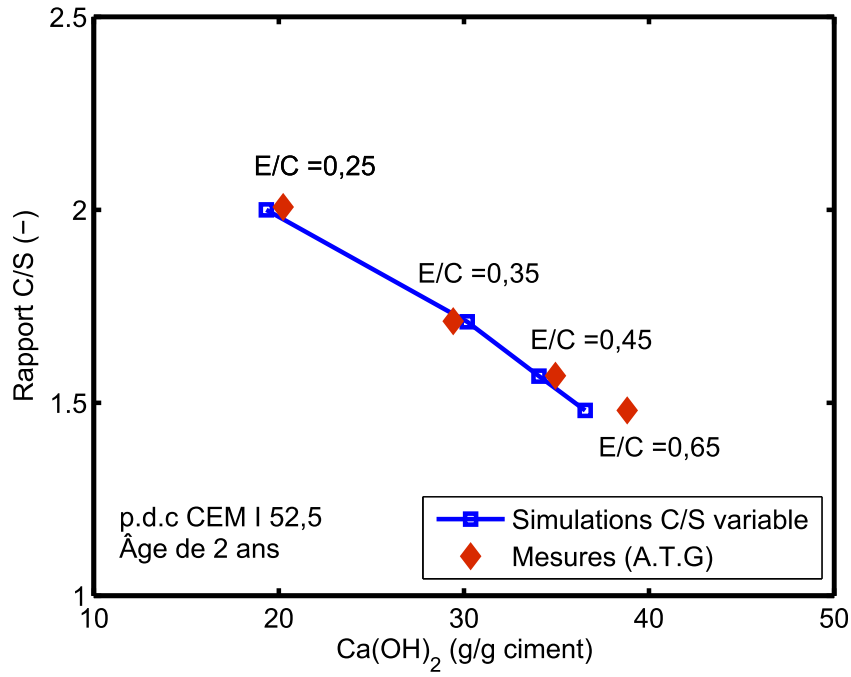


FIG. 3.13 : Variation du rapport C/S en fonction du rapport E/C mesurée sur les pâtes de ciment CH, CO, CN et CP à l'âge de 2 ans par Chaussadent *et al.* [57]. Comparaison avec les simulations numériques obtenues avec le présent modèle d'hydratation.

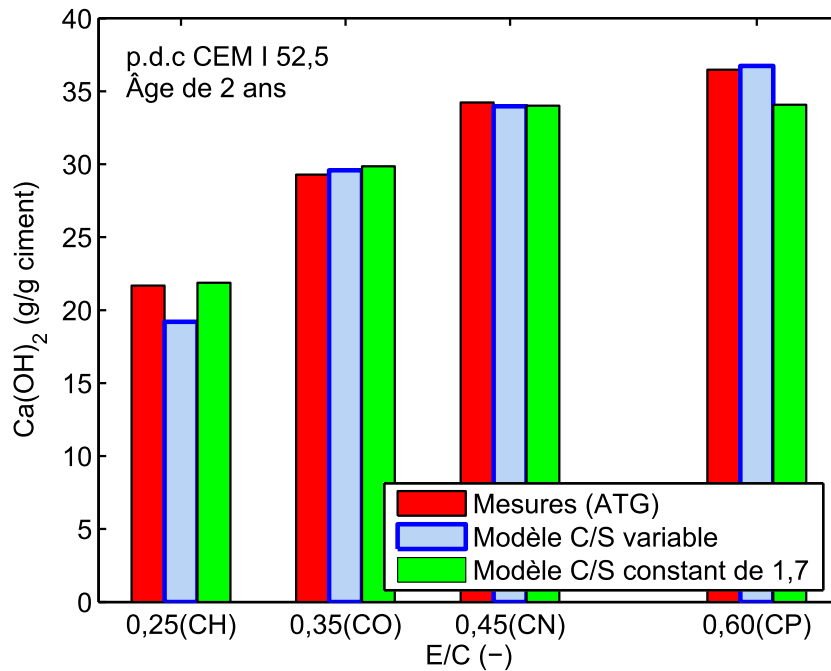


FIG. 3.14 : Teneur en portlandite en fonction du rapport E/C . Pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil à l'âge de 2 ans. Confrontation entre les mesures expérimentales [179] et les simulations numériques à C/S variable et à C/S constant = 1,7.

3.4.3.5 Évolution du retrait chimique

Il est possible de confronter le retrait chimique calculé à partir de ce modèle avec des mesures tirées de la littérature. On note $\Delta \bar{v}_i^r$ la variation de volume molaire entre les hydrates et les

réactifs pour chaque réaction $\mathbf{R}_i$ (cf. paragraphe 3.3.1). Les valeurs de $\Delta \bar{v}_i^r$ sont données dans le tableau 3.10, extrait des mesures de Papadakis *et al.* [150]. Le retrait chimique est calculé en fonction des avancements des différentes réactions d'hydratation à partir de la relation suivante :

$$r^* = \sum_i \Delta \bar{v}_{\mathbf{R}_i}^r \alpha_i N_i^0 \quad (3.73)$$

Dans l'équation (3.73), r^* est donné par unité de volume de matériau frais. Il est possible de calculer ce retrait chimique par unité de masse de ciment grâce à l'équation suivante :

$$r' = \frac{r^* \left(1 + \frac{E\rho_C}{C\rho_E} + \frac{G\rho_C}{C\rho_G} \right)}{\rho_C(1 - \phi_{air})} \quad (3.74)$$

On effectue une confrontation des résultats de calculs avec les données expérimentales de Mounanga *et al.* [130] qui ont mesuré le retrait chimique sur des pâtes de E/C variant entre 0,30 et 0,45 et contenant le même ciment que celui utilisé dans cette thèse. Sous conditions endogènes et isothermes, on observe qu'avant le durcissement du matériau (c'est-à-dire sa rigidification), le retrait chimique induit une diminution globale de volume qui est proportionnelle au degré d'hydratation (cf. paragraphe 1.4.2.1 et [45]). En confrontant les simulations numériques avec les mesures expérimentales de Mounanga *et al.* [130], une bonne concordance est établie. Le résultat expérimental de Mounanga *et al.*, comme quoi l'évolution du retrait chimique r' en fonction du degré d'hydratation est indépendante du E/C , est notamment confirmé.

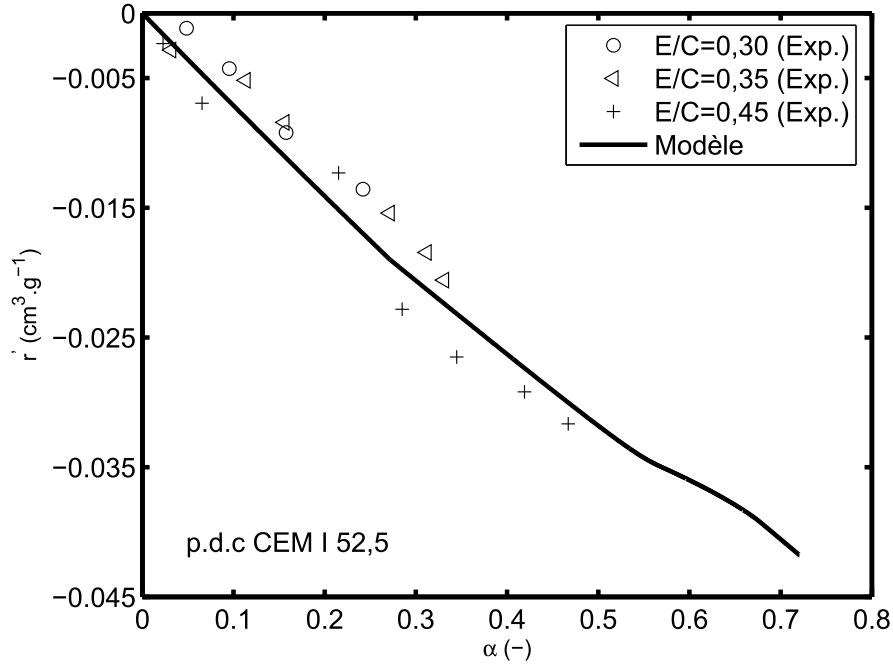


FIG. 3.15 : Retrait chimique en fonction du degré d'hydratation. Pâtes de ciment de $E/C = 0,3$, $0,35$ et $0,45$ (ciment CEM I Le Teil). Comparaison avec les résultats de Mounanga *et al.* [130].

3.4.3.6 Évolution de la porosité

L'hydratation du matériau s'accompagne d'une réduction de la porosité par rapport à la porosité initiale ϕ_0 caractéristique de la gâchée (cf. section 1.5). On désigne par $\Delta\bar{v}_i^\phi$ le gain de volume molaire de la phase solide par mole d'avancement de la réaction d'hydratation $\mathbf{R}_i$. Les valeurs de $\Delta\bar{v}_i^\phi$ sont données dans le tableau 3.10. Pour prendre en compte le retrait chimique (diminution du volume initial avant le durcissement du matériau), l'évolution de la porosité est estimée à partir de l'équation (3.75) suivante :

$$\phi = \phi_0 - \frac{1}{1 - r^*} \sum_i \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_i}^\phi \alpha_i N_i^0 \quad (3.75)$$

Réactions	$\Delta\bar{v}_i^r$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\Delta\bar{v}_i^\phi$ (cm ³ .mol ⁻¹)
($\mathbf{R}_{Gyp}$)	-3, 92	23, 08
($\mathbf{R}_{C_3S}$)	-14, 58	39, 42
($\mathbf{R}_{C_2S}$)	-8, 03	27, 97
($\mathbf{R}_{C_3A}^a$)	-63, 93	404, 06
($\mathbf{R}_{C_3A}^b$)	-18, 27	17, 73
($\mathbf{R}_{C_4AF}^a$)	-46, 69	493, 30
($\mathbf{R}_{C_4AF}^b$)	-1, 03	106, 97

TAB. 3.10 : Différences de volume molaire entre les produits d'hydratation et les réactifs ($\Delta\bar{v}_i^r$) et différences de volume molaire entre les produits et les réactifs solides ($\Delta\bar{v}_i^\phi$) (à 20 °C). Extrait de Papadakis *et al.* [150].

Les résultats de simulation de la porosité sont confrontés sur la figure 3.16 avec les mesures expérimentales présentées dans le paragraphe 2.3.2. Les résultats du calcul fournissent une approximation correcte de la porosité accessible à l'eau qui est celle qui est la plus cohérente avec la porosité calculée. Cette porosité intègre en effet la porosité des C-S-H et la porosité capillaire. De plus, en représentant l'évolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation, une relation quasi-linéaire liant ϕ à α est obtenue (cf. figure 3.17). Une relation analytique reliant l'évolution de la porosité au degré d'hydratation peut être proposée :

$$\phi(\alpha) = \phi_0(1 - \mu \frac{C}{E} \alpha) \quad (3.76)$$

où :

- ϕ_0 est la porosité initiale de la gâchée après malaxage,
- μ est un coefficient, soit obtenu par fittage, soit déterminé analytiquement en fonction de la composition chimique du ciment et de la stœchiométrie des réactions d'hydratation..

La relation (3.76) peut être démontrée analytiquement comme l'ont proposé Delmi *et al.* [69]. Les auteurs se sont basés uniquement sur la relation (3.77) de Powers [163] reliant la quantité d'eau chimiquement liée (eau non-évaporable : m_E^{ne}) au degré d'hydratation du ciment.

$$m_E^{ne} \approx 0,25\alpha C \quad (3.77)$$

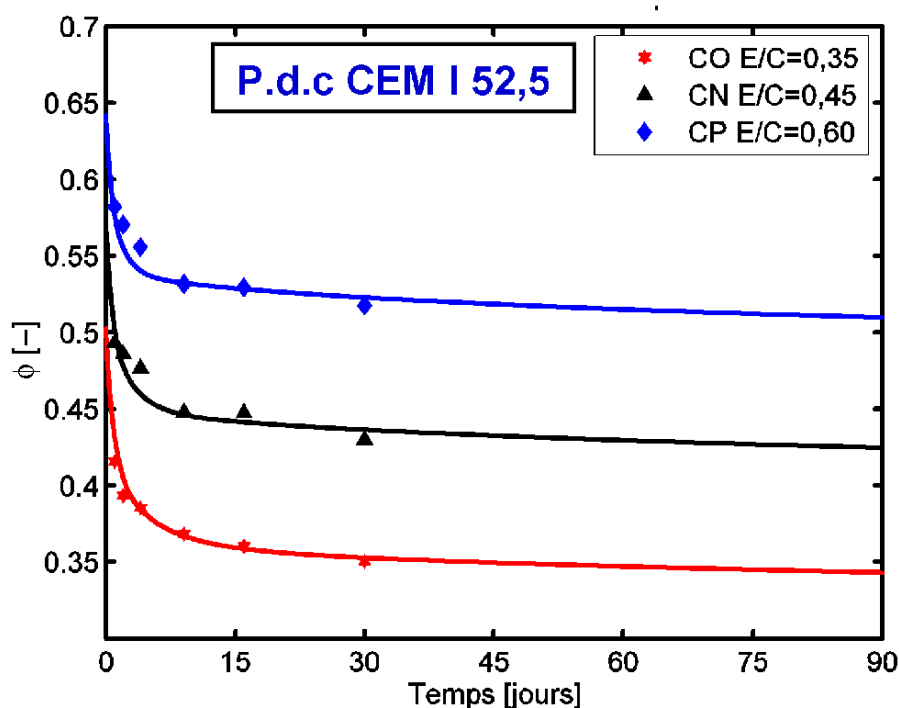


FIG. 3.16 : Evolution de la porosité en fonction du temps pour les pâtes de ciment CO, CN et CP. Comparaison des calculs avec les valeurs de porosité accessible à l'eau (conditions isothermes). (cf. paragraphe 2.3.2).

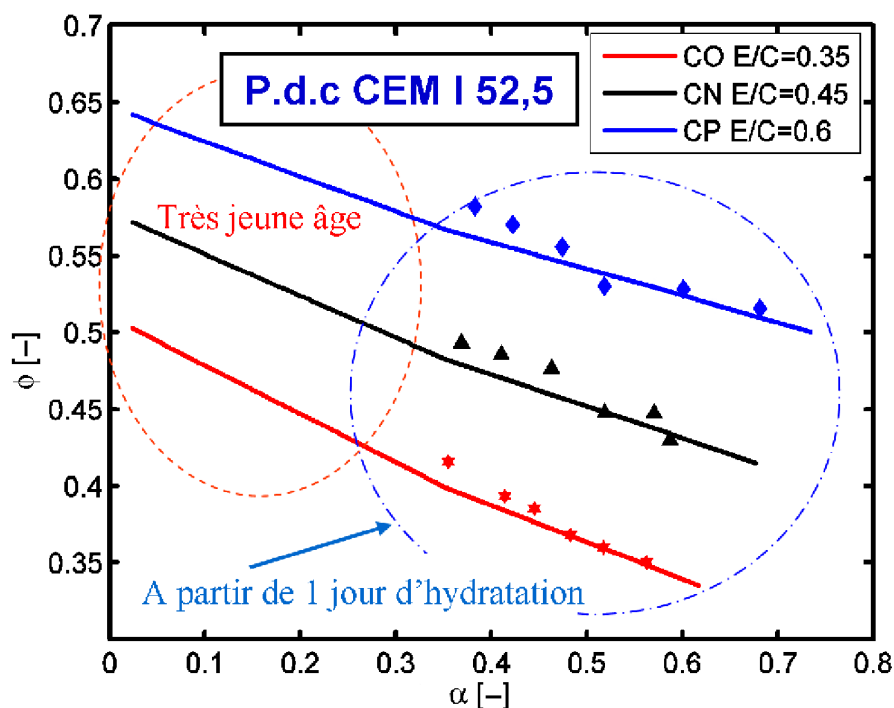


FIG. 3.17 : Evolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation pour les pâtes de ciment à base de CEM I Le Teil CO, CN et CP. Comparaison avec les valeurs de porosité accessible à l'eau (conditions isothermes).

où 0,25 représente la quantité d'eau chimiquement liée par gramme de ciment CEM I hydraté. Sous conditions endogènes, la masse d'eau évaporable (m_E^e) dans l'éprouvette est la différence entre la masse d'eau de gâchage (E) et la masse d'eau non évaporable (m_E^{ne}) :

$$m_E^e = E - m_E^{ne} \quad (3.78)$$

En utilisant la relation (3.77) et l'équation (3.78), le volume d'eau évaporable a pour expression :

$$V_E^e = V_E \left(1 - 0,25\alpha \frac{C}{E} \right) \quad (3.79)$$

L'équation (3.79) divisée par le volume total du matériau fournit l'évolution de la porosité du matériau en fonction de la porosité initiale du matériau à l'état frais ϕ_0 et du degré d'hydratation :

$$\phi(\alpha) = \phi_0 \left(1 - 0,25\alpha \frac{C}{E} \right) \quad (3.80)$$

A partir des résultats expérimentaux extraits de cette thèse, il est possible d'identifier, respectivement pour les trois pâtes de ciment CO, CN et CP, les valeurs suivantes du coefficient μ : $\mu = 0,24, 0,26, 0,27$. Il est observé que la valeur de μ est donc quasi-constante et qu'elle dépend peu de la formulation du matériau (c'est-à-dire du rapport E/C). Ce coefficient est liée à la composition chimique du liant utilisé.

La relation entre l'évolution de la porosité et celle du degré d'hydratation est indispensable pour une modélisation des couplages entre l'hydratation et le séchage. Les valeurs de μ trouvées par fittage dans cette partie sont incorporées dans les travaux de modélisation du chapitre 6.

3.4.3.7 Effets exothermiques

Dans cette partie, le suivi expérimental de la température du matériau au cours de l'hydratation à partir d'un essai semi-adiabatique (cf. méthode Langavant au paragraphe 1.4.2.1) est confronté avec les sorties du modèle. En quantifiant la chaleur dissipée vers le milieu ambiant, la méthode semi-adiabatique permet de quantifier le dégagement total de chaleur du ciment au cours de son hydratation et de déterminer l'évolution de la température au sein du matériau s'il n'y avait pas de pertes de chaleur (conditions adiabatiques). Cet essai semi-adiabatique a été utilisé dans le cadre de nombreuses études du LCPC [66, 191]. On dispose donc d'une base de données conséquente qui va être utilisée pour valider le modèle proposé.

Lors d'un essai Langavant, la température du matériau est considérée comme homogène dans l'éprouvette. La déperdition thermique totale vers le milieu ambiant au cours d'un intervalle de temps dt (cf. équation 3.50) correspond au terme $\int_V \text{div} (q/T) dV$ de l'équation (3.81) et est approximée par un terme $(\chi_1 + \chi_2 \delta T) \delta T$ selon les normes NF EN 196-9 de la manière suivante :

$$\int_V \text{div} \left(\frac{q}{T} \right) dV = (\chi_1 + \chi_2 \delta T) \delta T \quad (3.81)$$

où :

- δT est l'écart de température dans l'échantillon par rapport à la température extérieure,
- les paramètres expérimentaux de déperdition thermique χ_1 et χ_2 sont déterminés par étalonnage de la bouteille Langavant.

L'évolution de température au cours de l'hydratation est confrontée avec les mesures de D'Aloïa [66]. Les essais sont effectués sur mortiers à base du ciment CEM I de Gaurain dont la composition minéralogique est donnée dans le tableau 3.11. Le rapport eau/ciment et le rapport

sable/ciment sont fixés à $E/C = 0,42$ et $S/C = 2$. Les deux températures initiales imposées aux mortiers sont 20 et 37 °C. Le suivi de température a été réalisé jusqu'à 72 heures après le gâchage (durée maximale d'un essai Langavant). Les paramètres de déperdition thermique de chaque essai sont donnés dans le tableau 3.12 [66].

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Composition Bogue %	58,76	7,87	7,99	7,75

TAB. 3.11 : Composition chimique du ciment CEM I de Gaurain [66].

T_0 (°C)	20	37
χ_1 (J.h ⁻¹ .K ⁻¹)	68,9	77,4
χ_2 (J.h ⁻¹ .K ⁻²)	0,236	0,216

TAB. 3.12 : Caractéristiques thermiques de l'essai semi-adiabatique réalisé sur mortier à base de CEM I de Gaurain [66].

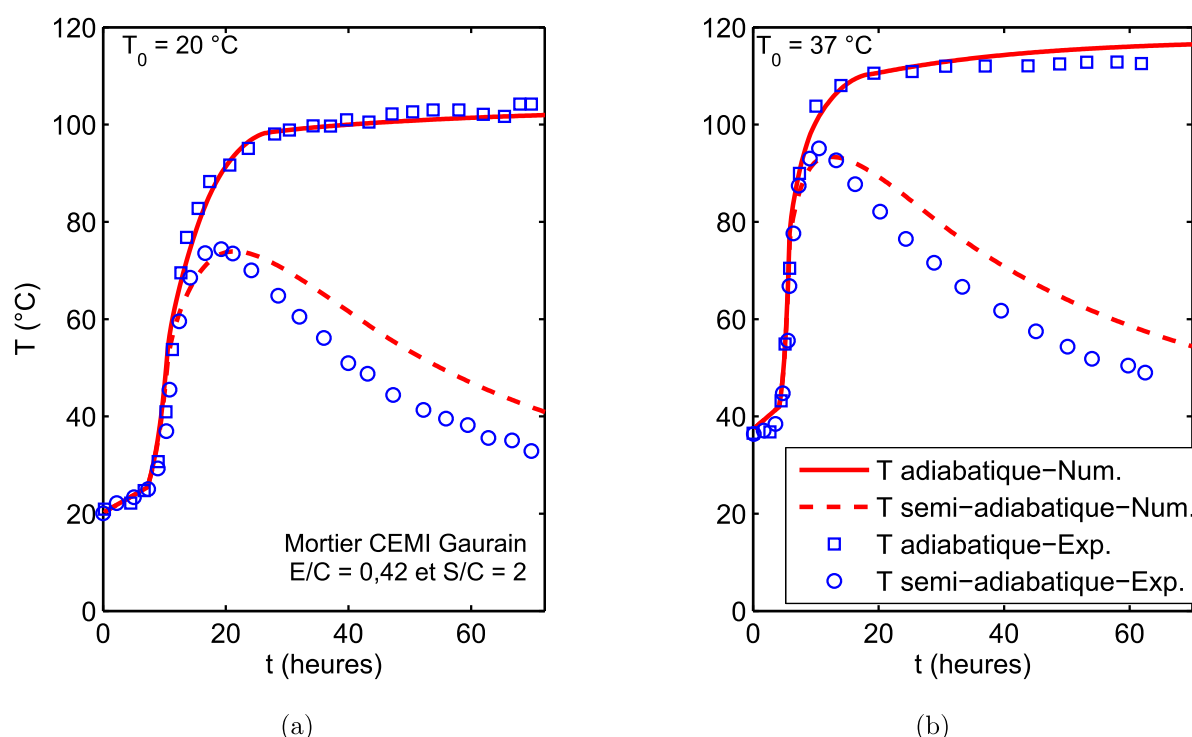


FIG. 3.18 : Évolution de la température en fonction du temps. Mortiers à base de CEM I de Gaurain. Comparaison des résultats de calcul avec les suivis expérimentaux de D'Aloïa [66]. Deux températures initiales : 20 et 37 °C.

Les données d'entrée pour cette modélisation semi-adiabatique sont : la composition chimique du ciment, la formule des mortiers, les températures initiales du mélange et les paramètres de déperdition thermique χ_1 et χ_2 [66]. En utilisant ces données d'entrée et l'équation de bilan d'entropie (3.50), l'évolution de la température au sein du matériau est calculée pour les deux cas de température initiale : 20 et 37 °C.

L'évolution de la température pour le cas semi-adiabatique est représentée par les courbes en pointillés sur la figure 3.18. D'autre part, si on impose dans le modèle les paramètres de déperdition thermique nuls (*i.e.* la perte de chaleur est nulle), on obtient une évolution de la température pour le cas adiabatique. Ces résultats numériques sont illustrés par les courbes continues de la figure 3.18.

Le léger écart entre les courbes semi-adiabatiques et les points expérimentaux au-delà de 24 heures d'hydratation peut être expliqué par le fait qu'en réalité, l'énergie d'activation des phases du clinker ne demeure pas réellement constante au cours de l'hydratation.

3.4.3.8 Modélisation de l'hydratation d'une matrice cimentaire en présence de cendres volantes

On propose ici de coupler le modèle d'hydratation avec une activité pouzzolanique des cendres volantes. Les résultats de simulation sont confrontés dans un premier temps avec des résultats issus des travaux réalisés sur mortier par Papadakis [148]. Le ciment utilisé est un CEM I à prise rapide dont la finesse de grains (surface Blaine) est de $400 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ et les cendres sont de type siliceuses. La composition physico-chimique du ciment et des cendres volantes utilisés est présentée dans le tableau 3.13.

Différents dosages en cendres volantes sont testés par Papadakis, soit dans le cas de la substitution volumique de cendres volantes au ciment, soit dans le cas du remplacement volumique du sable par des cendres volantes. Dans le cas sans ajout de cendres volantes, le rapport E/C est fixé égal à 0,5 et le rapport sable/ciment (S/C) est pris égal à 3. Quand un certain volume de cendres volantes est ajouté au mélange, un volume équivalent de ciment ou de sable est enlevé afin que la fraction volumique de solide reste constante, l'objectif étant que la porosité du mélange frais reste inchangée entre les différentes formules. Les éprouvettes sans cendres volantes sont désignées comme des éprouvettes de référence. Les formules de mortier étudiées par Papadakis [148] sont rapportées dans le tableau 3.14.

	Ciment	Cendres volantes
Densité ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	3,13	2,25
Surface BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1,3	1,2
SiO_2 (%)	20,10	53,5
Al_2O_3 (%)	4,25	20,40
Fe_2O_3 (%)	3,49	8,66
CaO (%)	62,20	3,38
SO_3 (%)	2,88	0,60
P.A.F (%)	0,86	2,20

TAB. 3.13 : Propriétés physico-chimiques du ciment et des cendres volantes utilisés par Papadakis [148].

La teneur en portlandite a été mesurée par analyse thermogravimétrique. A partir de cette même technique, il est possible de déterminer la quantité d'eau chimiquement liée afin de mesurer le

Échantillon	C	E	CV	G	E/C	CV/C	G/C
Référence	514,6	257,4	0	1543,8	0,50	0	3
CV(S) 10	514,6	257,4	51,5	1482,7	0,50	0,1	2,88
CV(S) 20	514,6	257,4	102,9	1421,7	0,50	0,2	2,76
CV(S) 30	514,6	257,4	154,4	1360,6	0,50	0,3	2,64
CV(C) 10	463,1	257,4	51,5	1526,6	0,556	0,111	3,30
CV(C) 20	411,7	257,4	102,9	1509,4	0,625	0,250	3,67
CV(C) 30	360,2	257,4	154,4	1492,3	0,715	0,429	4,14

TAB. 3.14 : Formules des mortiers étudiés par Papadakis [148].

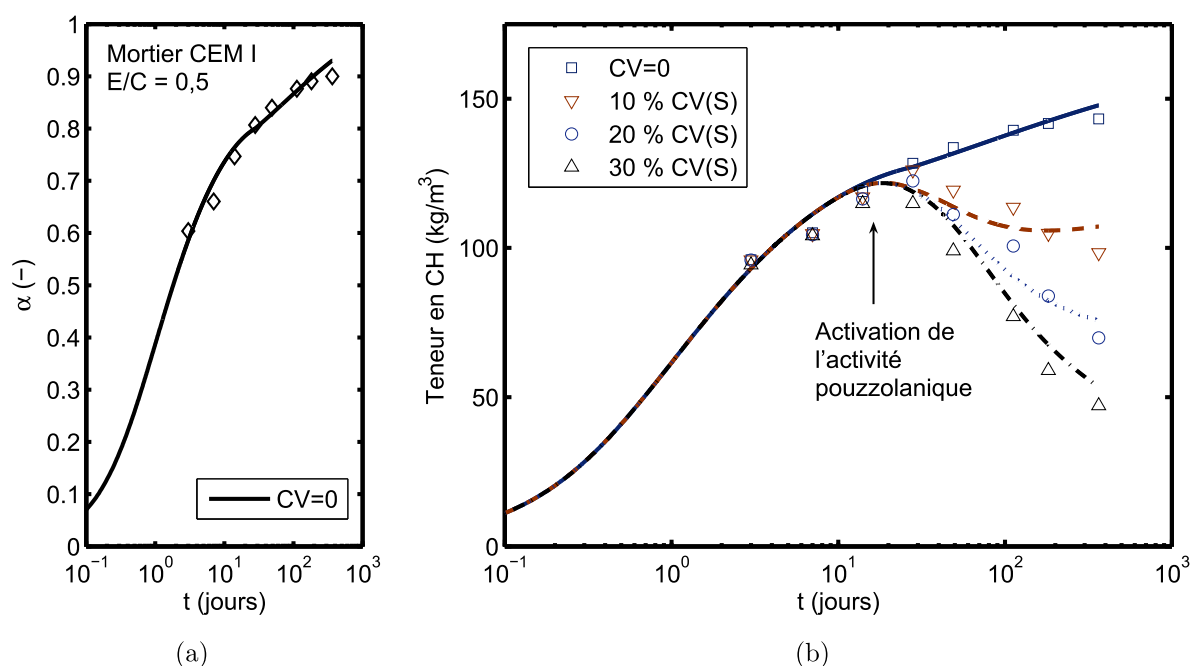


FIG. 3.19 : Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps (3.19(a)). Evolution de la teneur en portlandite en fonction du temps. Cas de formule de mortier sans cendres volantes et de mortiers avec ajout de cendres volantes en remplacement du sable (3.19(b)).

degré d'hydratation du ciment pour le mortier sans cendres volantes. Pour ce dernier cas, le modèle développé décrit correctement le degré d'hydratation du ciment (cf. figure 3.19(a)).

La teneur en portlandite des éprouvettes avec cendres volantes suit celle des éprouvettes sans cendre jusqu'à environ 14 jours d'hydratation, ce qui correspond à un degré d'hydratation critique du ciment α_C^{CV} de l'ordre de 0,75 pour lequel l'activité pouzzolanique est déclenchée. Cette valeur est utilisée comme paramètre du modèle pour repérer le déclenchement de l'activité pouzzolanique.

Les autres paramètres utiles à la modélisation de l'activité pouzzolanique (cf. équation 3.55) sont donnés dans le tableau 3.15 où :

- k_{CV} représente la constante de vitesse de la réaction pouzzolanique,
- γ_0 correspond à la quantité de CH produite par gramme de ciment hydraté. γ_0 est déterminée à partir du modèle d'hydratation et ne dépend que de la composition chimique du ciment

étudié.

- ϵ_0 est une donnée d'entrée qui dépend de la composition des cendres volantes. ϵ_0 varie entre 0,83 et 1,12 selon Biernacki *et al.* [40].
- m et n sont les paramètres de cinétique chimique. Dans notre modèle (pour lequel la quantité de CH évolue au cours du temps du fait de l'hydratation), il a été trouvé que les paramètres $m = 1$ et $n = 2$ permettent une meilleure description des données expérimentales, contrairement aux paramètres indiqués par Biernacki *et al.* [40] ($m = 1$ et $n = 1$) dont les expériences ont été menées avec des quantités de CH et de CV initialement imposées.

Dans le cas du remplacement du sable par des cendres volantes, les mesures de l'évolution de la teneur en portlandite de Papadakis sont consignées sur la figure 3.19(b) pour différents taux d'addition. ϵ_0 et k_{CV} sont les paramètres à caler pour décrire la consommation de la portlandite sachant que le paramètre ϵ_0 varie entre 0,83 et 1,12. On a choisi de calibrer ces paramètres dans le cas d'une addition maximale de cendres volantes, c'est-à-dire $CV(S) = 30\%$. Les valeurs obtenues pour ϵ_0 et k_{CV} sont données dans le tableau 3.15.

α_C^{CV}	γ_0 (-)	m (-)	n (-)	ϵ_0 (-)	k_{CV} (s^{-1})
0,75	0,30	1	2	1,12	$1,5 \cdot 10^{-7}$

TAB. 3.15 : Paramètres de la modélisation de l'hydratation avec prise en compte de l'effet pouzzolanique. Cas des mortiers étudiés par Papadakis [148].

En utilisant des paramètres arbitrairement fixés ($\gamma_0 = 0,30$, $m = 1$ et $n = 2$), ainsi que ceux calibrés (ϵ_0 et k_{CV}), l'évolution de la teneur en portlandite au sein de l'éprouvette mortier pour les deux autres formules ($CV(S) = 10$ et 20%) est simulée et comparée avec les mesures de Papadakis. La modélisation permet de décrire correctement la décroissance de la teneur en CH en fonction du temps dès que l'activité pouzzolanique est activée. Cette décroissance est d'autant plus marquée que le taux de remplacement du sable par la cendre volante est important. Au bout d'un an, les réactions pouzzolaniques peuvent consommer jusqu'à 70 % de la quantité de portlandite qui aurait potentiellement été produite par l'hydratation du ciment si l'activité pouzzolanique n'avait pas eu lieu. Cette consommation maximale est obtenue pour un taux de remplacement maximal de 30 %.

Dans un second temps, on effectue une confrontation entre des simulations numériques de l'activité pouzzolaniques et des résultats expérimentaux obtenus sur des pâtes de ciment par Lam *et al.* [106]. Les auteurs utilisent un ciment ASTM de type I (assimilé à un CEM I) et des cendres volantes siliceuses de classe F à faible teneur en calcium. Les propriétés physico-chimiques du ciment et des cendres volantes sont données dans le tableau 3.16. Les pâtes sont fabriquées avec des rapports eau/liant $E/L = 0,19/0,24/0,3/0,5$. Les taux massiques de remplacement du ciment par des cendres volantes varient de 25 % à 55 %.

Les résultats du modèle sont d'abord confrontés avec le degré d'hydratation dans le cas de la pâte de ciment sans cendres volantes (cf. figure 3.20). La confrontation avec les simulations numériques est, là encore, correcte car elle est cohérente avec les mesures expérimentales. On note simplement une légère sous estimation dans le cas d'un faible E/C .

Les résultats de modélisation lorsque l'activité pouzzolanique est prise en compte sont ensuite confrontés avec les données expérimentales de Lam *et al.* [106] pour les formules avec cendres

	Ciment	Cendres volantes
Densité (g.cm ⁻³)	3,15	2,31
SiO ₂ (%)	21,0	56,8
Al ₂ O ₃ (%)	5,9	28,2
Fe ₂ O ₃ (%)	3,4	5,3
CaO (%)	64,7	3,0
SO ₃ (%)	2,6	0,7
Na ₂ O (%)	0,4	0,1
P.A.F (%)	1,2	3,9

TAB. 3.16 : Propriétés physico-chimiques du ciment et des cendres volantes utilisés par Lam *et al.* [106].

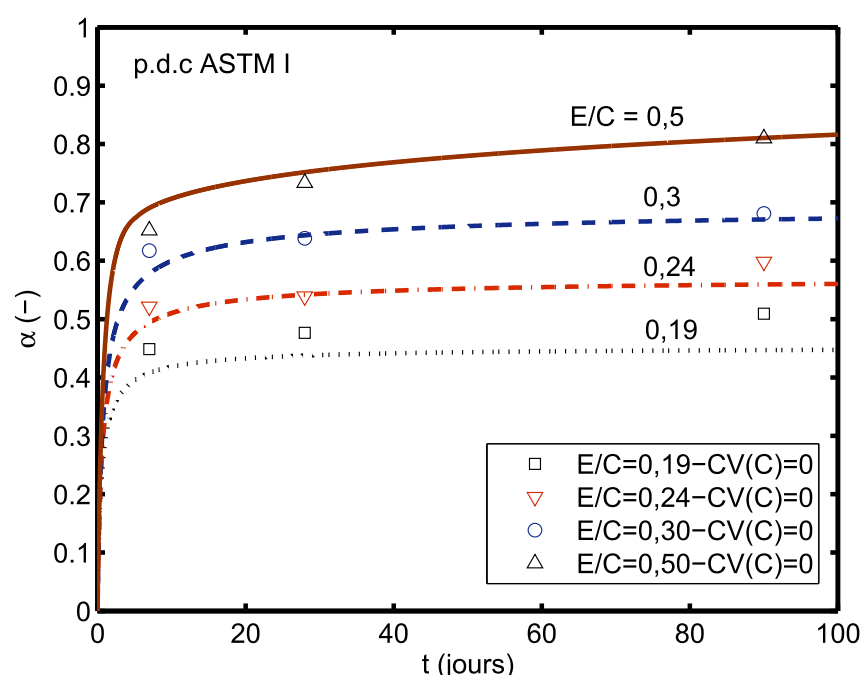


FIG. 3.20 : Simulation de l'évolution du degré d'hydratation des pâtes de ciment sans cendres volantes pour différents rapports E/C et confrontation avec les résultats expérimentaux de Lam *et al.* [106].

volantes. À cet effet, les mesures de teneur en CH de Lam *et al.* [106] sont exploitées. La portlandite n'est consommée qu'après 7 - 10 jours d'hydratation du ciment, ce qui correspond à un degré d'hydratation $\alpha_C^{CV} = 0,60$. Le paramètre γ_0 est déduit de la composition du ciment. Les autres sont obtenus par calibration pour le cas $CV(C) = 0,55$.

On remarque que les paramètres α_C^{CV} , γ_0 et ϵ_0 sont différents de ceux utilisés pour les données de Papadakis [148]. Ceci est normal puisque le ciment et les cendres volantes ne sont pas les mêmes. Les paramètres m et n sont par contre identiques. Il est à noter une bonne cohérence entre la simulation et les données expérimentales pour le taux de substitution de 0,25 (cf. figure 3.21).

α_C^{CV}	γ_0 (-)	m (-)	n (-)	ϵ_0 (-)	k_{CV} (s ⁻¹)
0,60	0,23	1	2	0,83	3.10^{-7}

TAB. 3.17 : Paramètres de la cinétique pouzzolanique. Cas du remplacement du ciment par des cendres volantes [106].

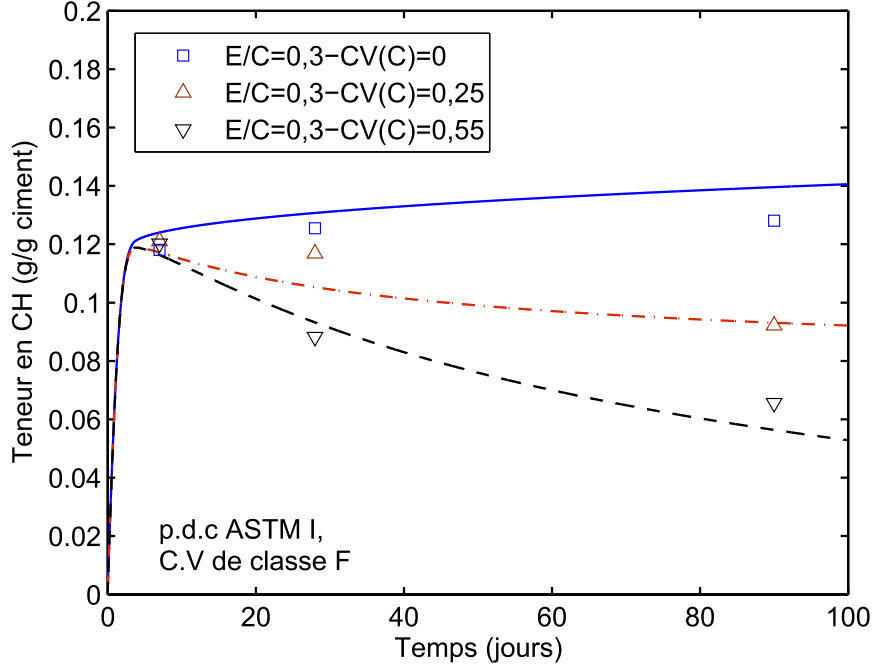


FIG. 3.21 : Consommation de la portlandite dans le cas du remplacement du ciment par des cendres volantes. Données expérimentales extraites de [106].

Les deux confrontations entre les simulations numériques et les données expérimentales de la littérature (dans les cas du remplacement du ciment [106] et du sable par des cendres volantes [148]) confirment l'efficacité de notre modélisation de la cinétique de consommation de la portlandite par pouzzolanité. Les paramètres d'entrée sont soit imposés (cas de m et n), soit déterminés stoechiométriquement grâce à la composition du ciment (cas de γ_0), soit calibrés (cas ϵ_0 et k_{CV}). Il est à noter que les paramètres calibrés présentent une faible variabilité.

3.5 Conclusion

Ce chapitre a été dédié à la présentation et la validation d'un modèle d'hydratation multi-phasique des phases du clinker. Le modèle d'hydratation développé a permis tout d'abord de prendre en compte les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu pendant l'hydratation des matériaux cimentaires. Les effets conjoints de l'exothermie des réactions (thermo-activation), de la consommation d'eau (considérée comme un facteur limitant le mûrissement du matériau) et de la distribution de la taille des grains du ciment (granulométrie) sur la cinétique d'hydratation ont été pris en compte. De plus, le modèle fournit une estimation de la teneur en hydrates (notamment les C-S-H et la portlandite) pour une large gamme de rapport E/C .

Les temps caractéristiques de consommation du gypse, de l'eau et de l'ettringite ont été estimés. Il convient de situer ces temps caractéristiques par rapport au moment du décoffrage. La sensibilité de ce modèle, si l'on fait varier le rapport C/S des C-S-H, a été analysée afin d'orienter et de valider le choix d'une stœchiométrie pertinente pour les C-S-H. Il s'est avéré qu'un $C/S = 1,7$ moyen, indépendant du rapport E/C et du degré d'hydratation, est adapté pour prédire convenablement des données macroscopiques comme les teneurs en hydrates, la porosité, etc. L'étude de la thermoactivation des réactions d'hydratation a permis de suivre l'augmentation de la température et le dégagement de chaleur du matériau (ce qui est particulièrement important pour des structures massives). L'évolution de température au cours de l'hydratation a été confrontée pour les résultats expérimentaux pour des conditions semi-adiabatiques et adiabatiques. La validation est globalement satisfaisante.

Un nouveau module a été également développé pour les matériaux cimentaires contenant des cendres volantes. La consommation de la portlandite par l'activité pouzzolanique a été modélisée par une équation cinétique. L'évolution de la teneur en portlandite dans les matériaux contenant des cendres volantes a été comparée partiellement avec les résultats de la littérature pour les deux cas de remplacement du ciment et du sable.

Deuxième partie

Transferts hydriques à travers les
matériaux cimentaires :
Application au cas du séchage

Chapitre 4

Séchage des matériaux cimentaires : analyse et modélisation

4.1 Introduction

L'exposition d'une structure en béton à une humidité relative environnante inférieure à celle régnant au sein du matériau est à l'origine d'un déséquilibre hygrométrique. Ce déséquilibre se traduit par un mouvement de l'humidité de l'intérieur vers l'extérieur, conduisant au séchage du matériau. La bonne prédiction du transfert de l'humidité dans les bétons est déterminante pour les études de durabilité des structures du génie civil. En effet, l'action couplée d'agressions physiques et chimique dépend de l'humidité relative régnant dans les pores du matériau. À titre d'exemple, le dioxyde de carbone a besoin d'eau pour se dissoudre avant de réagir avec la portlandite (cas de la carbonatation atmosphérique). Les chlorures et les sulfates ont besoin d'eau pour migrer dans le matériau. L'eau transporte également les espèces impliquées dans la réaction d'alcali-réaction. De plus, dans le cadre de l'étude des couplages entre hydratation et dessiccation, il est indispensable de mettre au point un outil numérique pour la description des transferts d'humidité au sein du matériau en cours de maturation. Cet outil doit être à la fois suffisamment précis et souple pour être intégré à un modèle d'hydratation. D'autre part, le transfert hydrique est susceptible de générer une déformation du matériau (retrait) qui lorsqu'elle est empêchée est susceptible de générer des contraintes de traction à l'origine de fissures.

La première partie de ce chapitre constitue une revue de la documentation concernant les modes de transfert de l'humidité dans les matériaux cimentaires. Ensuite, la déformation de la matrice cimentaire provoquée par le séchage est décrite, ainsi que l'influence de cette déformation sur les paramètres de transfert. À la suite d'un état de l'art sur des modèles de transferts hydriques, une modélisation complète des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires est présentée. Cette modélisation est ensuite simplifiée pour pouvoir être couplée efficacement avec l'hydratation du matériau. Enfin, une estimation indirecte de la perméabilité « intrinsèque » à l'eau liquide est proposée. Elle est pratiquée à partir d'une analyse inverse des cinétiques expérimentales de séchage (perte de masse d'une éprouvette en fonction du temps) pour une large gamme de pâtes de ciment. Cette perméabilité « intrinsèque » à l'eau liquide est aussi estimée par un modèle de percolation (Katz-Thompson [184]) et est comparée avec les estimations obtenues à partir de différents modèles analytiques de la littérature.

4.2 Rappels bibliographiques

Pour obtenir une modélisation correcte du transport hydrique, une bonne connaissance de ses mécanismes est primordiale. Ceci constitue l'objet de cette section.

4.2.1 Modes de transport de l'humidité dans les matériaux cimentaires

Le séchage fait intervenir de nombreux mécanismes complexes qui se produisent de façon plus ou moins couplés. Dans un matériau cimentaire, plusieurs phénomènes de perméation, diffusion, adsorption-désorption et condensation-évaporation sont mis en jeu. Ils dépendent de l'humidité relative interne qui règne dans le matériau. On peut détailler les mécanismes de transport de l'humidité dans les matériaux cimentaires en quatre modes [12, 23, 196].

4.2.1.1 Le transport par capillarité

Pour les hautes humidités relatives (notamment un séchage depuis un état saturé ou d'auto-dessiccation), tout les pores sont quasiment remplis d'eau liquide initialement. La phase capillaire est continue. Dès que le matériau est exposé au séchage, les pores se désaturent en surface. Un écoulement capillaire s'établit depuis l'intérieur vers l'extérieur du système poreux. Donc au tout début du séchage, tant que la phase capillaire reste continue et que la perméabilité à l'eau liquide est encore relativement forte, c'est le transfert en phase liquide, provoqué par les forces capillaires, qui est alors prépondérant. Pendant cette phase, la pression capillaire gouverne les mouvements hydriques.

4.2.1.2 La diffusion moléculaire

Lorsque l'humidité relative est assez faible dans les pores, une seule couche d'eau est adsorbée à leur surface. Dès que l'humidité relative augmente, le nombre de couches d'eau adsorbée augmente, induisant deux effets opposés. D'une part, l'espace disponible à la diffusion de la vapeur d'eau diminue et donc la résistance au transport d'humidité augmente. D'autre part, les forces d'attraction de la surface du solide diminuent et donc la résistance au transport diffusif diminue. Lorsque l'humidité relative dépasse une valeur seuil, un ménisque se forme à chaque extrémité des cols reliant les macropores. Étant donné qu'une partie du transport de l'eau se fait sous phase vapeur, les processus de condensation et d'évaporation aux extrémités des cols accélèrent fortement le processus de diffusion. Ce mécanisme est dominant pour des pores de dimension de 50 nm à 10 μm [196], ce qui correspond typiquement à la taille des pores capillaires (cf. paragraphe 1.5.2).

4.2.1.3 La diffusion de type Knudsen

Les nanopores (de dimension inférieure à 50 nm) constituent une grande partie des pores de la pâte de ciment (cf. paragraphe 1.5.2). Les dimensions de ces pores sont du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules d'eau. Les collisions entre les molécules, ainsi que les collisions contre les parois des pores, constituent la principale source de résistance à la diffusion des molécules d'eau 4.1(a).

4.2.1.4 La diffusion surfacique

Ce mécanisme a lieu aussi dans les nanopores, où les molécules d'eau sont soumises aux champs de force des parois de la paroi solide. Le processus de transport est thermiquement activé. Il est gouverné par les sauts des molécules d'eau entre les sites d'adsorption 4.1(b). Ce mécanisme a lieu principalement lorsque l'eau présente est essentiellement adsorbée, ce qui est le cas lorsque l'humidité relative est faible

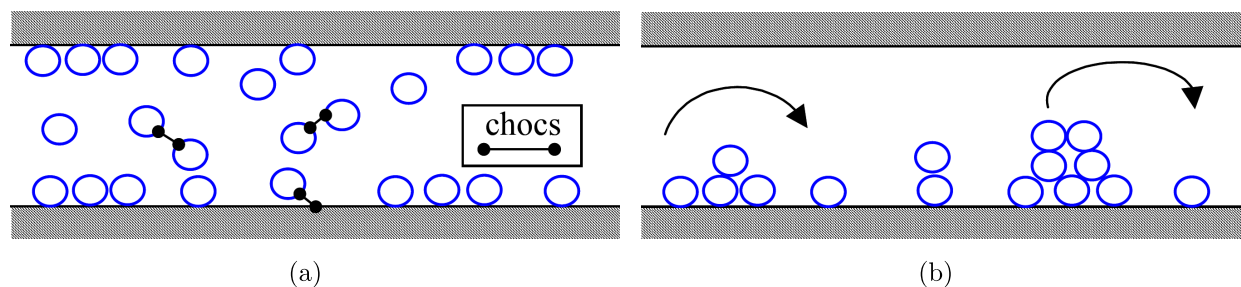


FIG. 4.1 : Mécanisme de transfert hydrique par diffusion de type Knudsen 4.1(a) et par diffusion surfacique 4.1(b), d'après [23, 196].

Cette description des transferts hydriques est très pointue. Pour les matériaux cimentaires (et plus généralement pour l'ensemble des matériaux poreux du génie civil), une approche simplifiée de la description des mouvements diffusif et capillaire est possible.

4.2.2 Déformation de la matrice cimentaire lors du séchage - Influence de la fissuration induite sur les paramètres de transfert

Le séchage d'un matériau cimentaire a plusieurs conséquences sur la microstructure du matériau telles que le retrait plastique et le retrait de dessiccation. Le premier se produit dans des matériaux qui perdent de l'eau alors qu'ils sont encore à l'état frais. Il peut en résulter une fissuration superficielle (parfois très ouverte car nettement visible à l'œil nu) de la structure en béton. Cette fissuration est très préjudiciable pour la durée de vie du matériau. Par contre, cette situation n'est pas considérée ici. Elle est un cas extrême de perte d'eau intervenant au tout début de la prise lorsque la cure est inexistante ou nettement insuffisante, mais également lorsque le matériau est soumis à des conditions environnementales séchantes très sévères. On se penche plutôt ici sur la déformation du matériau durci qui est causée par le séchage (retrait dit de dessiccation) et sur l'influence de cette déformation sur les paramètres de transfert.

4.2.2.1 Retrait de dessiccation et description de la fissuration induite

Après le décoffrage, le départ de l'eau présente initialement dans les pores du matériau induit une déformation du squelette solide, généralement appelée retrait de dessiccation. Conventionnellement, c'est la déformation observée dans la configuration du séchage, diminuée de la déformation de retrait endogène (mesurée sur une éprouvette protégée de la dessiccation) [45]. Il est dû à une variation de la teneur en eau du matériau qui conduit à une contraction de la matrice. Les principaux mécanismes du retrait de dessiccation sont expliqués par les trois

principaux modèles microstructuraux de Powers [162], de Feldman et Sereda [75] et de Wittmann [195]. Ils sont reportés avec précisions par Benboudjema [23].

D'autre part, il est noté que le séchage des matériaux cimentaires est un phénomène très lent (1000 à 10000 fois plus lent que le processus de diffusion thermique) et surtout **hétérogène** [3]. Il se fait par départ d'eau vers la surface séchante et se traduit par un gradient de teneur en eau au sein du matériau. À l'échelle de la structure, la distribution non uniforme du séchage conduit à des déformations différentielles de retrait entre les zones au cœur et celles proches du parement. Ces forts gradients génèrent un système d'auto-contraintes de compression au cœur et de traction aux bords (cf. figure 4.2). Les auto-contraintes, une fois empêchées, peuvent conduire à des microfissurations perpendiculaires à la surface séchante [42]. Par ailleurs, à l'échelle du matériau, les granulats, plus rigides que la pâte de ciment, empêchent le retrait de la matrice et entraînent l'apparition de contraintes autour des granulats. Ce système peut conduire à une microfissuration de la matrice cimentaire à l'interface granulat/pâte de ciment selon Bisschop et van Mier [43]. Dans le cas du retrait de dessiccation du matériau, les contraintes dues à ces deux origines (structure et matériau) sont superposées et peuvent accentuer d'autant plus la microfissuration.

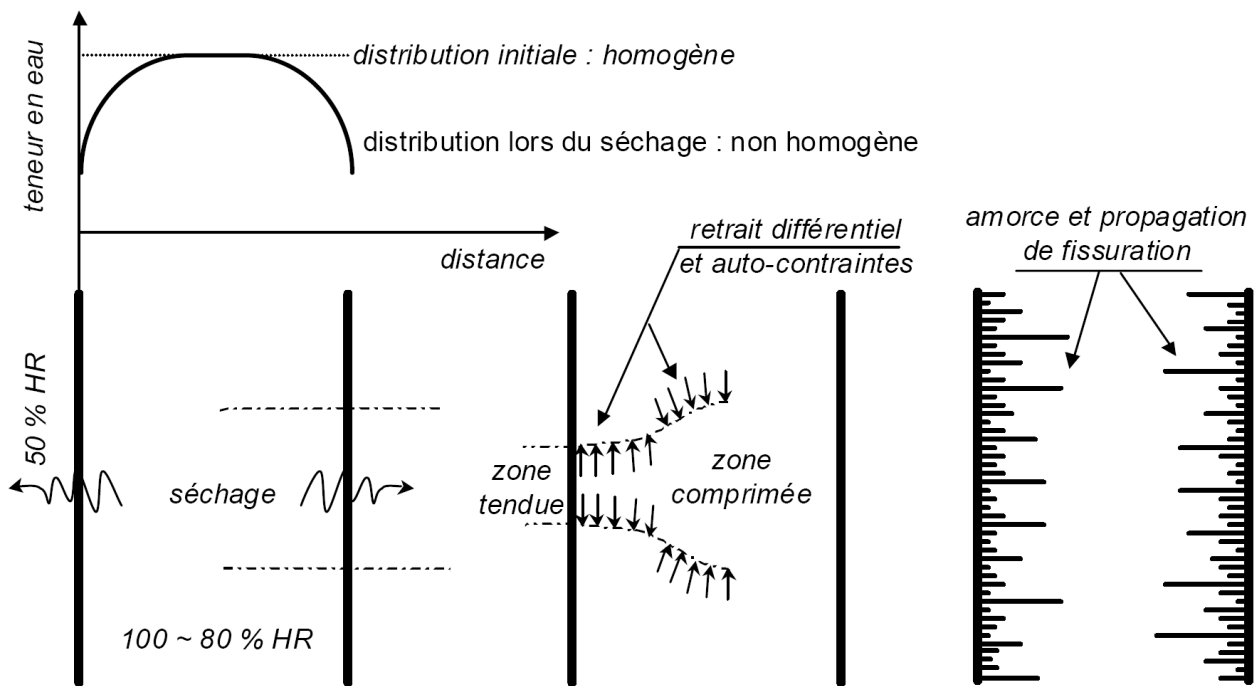


FIG. 4.2 : Effet structural du retrait de dessiccation induit par un séchage [122].

Différentes méthodes permettent d'observer les microfissures des matériaux cimentaires telles la microscopie optique à fluorescence ou la microscopie électronique à balayage. Sur des éprouvettes de mortier soumises à la dessiccation, ces observations mettent en évidence l'existence de fissures induites par le séchage [42] (cf. figure 4.3).

L'application d'un chargement de compression réduit la fissuration de la structure en peau [23] mais n'empêche pas l'apparition des microfissures, surtout dans le cas des bétons à hautes performances (donc faible rapport E/C) [172].

Enfin, il est reconnu aujourd'hui que la peau d'un béton est toujours fissurée, sauf en cas d'immersion permanente. Pourtant, cette fissuration est souvent invisible à l'œil humain [2].

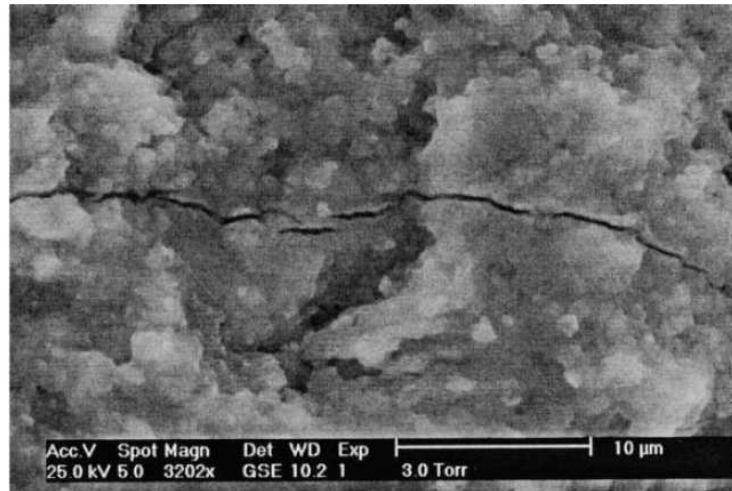


FIG. 4.3 : Ouverture typique des microfissures induites par la dessiccation. Observation au MEB sur des mortiers de rapport $E/C = 0,5$ séchés à HR = 15 % [42].

4.2.2.2 Impact de la fissuration induite par le retrait de séchage sur les transports d'humidité et sur la durabilité du matériau

Il est attendu que la fissuration induite par les phénomènes de séchage accélère le processus de séchage. Cependant, selon Bisschop et van Mier [42], il s'agit dans la plupart des cas de fissures dont l'ouverture est typiquement comprise entre 0,25 µm et 50 µm. Or, une fissure de telle ouverture ne modifie pas considérablement la migration d'eau (et donc la cinétique de séchage). Effectivement, d'après Bazant et Kim [19], ceci n'est le cas que lorsque l'ouverture des fissures dépasse quelques dixièmes de millimètre. Une étude récente de Bisschop et van Mier [43] a démontré que dans le cas des composites cimentaires, la perte de masse peut augmenter au maximum de 10 % pour un fort niveau de fissuration. Ainsi, il n'y a pas une influence significative des microfissurations dues au retrait de dessiccation sur la cinétique de séchage des mortiers et des bétons.

D'autre part, en faisant des essais de séchage sur des mortiers de rapport $E/C = 0,5$ à l'âge de 28 jours, Lassabatère *et al.* [108] ont montré que l'application d'un chargement de compression ne modifie pas énormément la perte de masse des éprouvettes. Or, un chargement de compression devrait réduire la fissuration de la structure au niveau de la peau du matériau. L'essai de Lassabatère *et al.* confirme ainsi l'indépendance de la cinétique de séchage vis-à-vis de la microfissuration produite par le séchage.

En accord avec ces constatations, Acker et Michaud-Poupardin [2] ont énoncé qu'en dessous d'une certaine ouverture de fissure (de l'ordre de 0,3 mm), la fissuration est sans conséquence sur la **durabilité** de l'ouvrage. De fait, en dessous de ce seuil d'ouverture, les forces de tension superficielle sont supérieures aux forces de gravité. Elles empêchent tout mouvement d'eau en phase liquide, si bien que l'eau qui peut y pénétrer (par capillarité ou par condensation), ne peut en ressortir que par évaporation ou par capillarité. Par conséquent, le mouvement d'eau se fait sans déplacer des ions, et notamment sans lixivier la chaux qui assure le maintien d'un

pH élevé protecteur des aciers. C'est la raison pour laquelle les règles de calcul des structures en béton armé à l'état limite de service restent toujours respectueuses vis-à-vis de la durabilité du matériau [2].

Toutes les constatations précédentes vont dans le même sens et nous permettent de conclure que la fissuration induite par une dessiccation précoce ne modifie pas notablement la cinétique de séchage. On peut donc se permettre dans la suite de ce travail de ne pas tenir compte des couplages entre fissuration induite par le retrait et séchage.

4.2.3 État de l'art sur les modèles de transferts hydriques

Bien que le séchage soit une technique très ancienne, l'histoire du séchage des matériaux poreux ne commence qu'à partir des années 1920 avec la première contribution importante de Lewis [110] et Sherwood [171]. Ces auteurs distinguent quatre cas selon que l'évaporation du liquide ait lieu à l'intérieur ou à la surface du solide et mettent en évidence l'importance relative de la résistance au transfert interne par rapport au transfert externe (condition aux limites). Le mécanisme de transport de l'humidité à l'intérieur du matériau est d'abord assimilé au seul transfert diffusif de la vapeur d'eau, décrite par une simple loi de Fick. La force motrice choisie est alors le gradient de la teneur volumique en eau ϕ_l . La nécessité d'obtenir une solution analytique impose de considérer le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ comme constant. Le séchage est alors décrit par l'équation de diffusion suivante [131] :

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 \phi_l \quad (4.1)$$

Le calcul, effectué à partir d'une répartition initiale de la teneur en eau uniforme, suppose que, dès le début du séchage, la surface du matériau est instantanément à l'équilibre avec l'humidité relative régnant à l'extérieur, ce qui fixe la saturation en eau liquide en surface *via* la courbe de désorption du matériau. Ce modèle est appliqué au séchage du bois et de l'argile.

Ceaglske [55] démontre le rôle capital joué par la capillarité en étudiant le séchage de solides granulaires (un lit de sable). Il considère que l'eau liquide est mise en mouvement par capillarité tant que la phase liquide est continue et que la distribution d'humidité peut être calculée par la loi de comportement donnant la pression capillaire en fonction de la teneur en eau liquide.

Concernant plus les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires, plusieurs modèles ont été développés. Bazant et Najjar [20] proposent une approche très globale, utilisant une équation de diffusion non linéaire en fonction de la teneur en eau, où intervient un unique coefficient de transfert hydrique (la diffusivité) : $\mathcal{D}$. Cette approche simplifiée est souvent reprise dans des modèles récents de transferts d'humidité : à titre d'exemple, Witasse [194], West et Holmes [193]. De plus, beaucoup d'auteurs tels que Mainguy [119], Baroghel-Bouny *et al.* [16] et Thiery *et al.* [180] proposent une identification de ce coefficient par analyse inverse des résultats expérimentaux : cinétique de perte de masse, profils gammadensimétriques de teneur en eau, etc. Cependant, le paramètre $\mathcal{D}$ regroupe à la fois les mouvements de vapeur d'eau et d'eau liquide. Il est donc difficile d'évaluer la contribution de chaque phénomène à partir de ce seul coefficient.

En se penchant sur l'histoire de la modélisation des transferts hydriques dans les milieux poreux, on remarque deux axes de recherche principaux :

- Approche de type microscopique qui fait appel à la notion de percolation. La modélisation se déroule en trois étapes : (i) schématisation de la microstructure du matériau par un réseau plus ou moins complexe à mailles régulières de sphères, connectées par des tubes cylindriques, (ii) description du transport à travers un pore élémentaire cylindrique par une analyse microscopique, (iii) couplage des deux analyses précédentes pour obtenir une estimation des coefficients effectifs de transfert dans le matériau considéré.
- Approche à l'échelle macroscopique où le milieu poreux est assimilé à un milieu continu poreux équivalent. Les différentes phases (solide, liquide, gaz) occupant tout l'espace poreux se superposent. Ces phases sont caractérisées par des champs continus de variables qui représentent une valeur moyenne sur un volume élémentaire représentatif (V.E.R). La taille de ce V.E.R doit être suffisamment grande pour que les hétérogénéités présentes à l'échelle microscopique ne soit plus apparentes et suffisamment petite pour prendre en compte la structure microscopique du matériau. En supposant l'existence de ce V.E.R pour les matériaux cimentaires, on peut ainsi obtenir les équations gérant les transferts de fluide dans le milieu poreux à l'échelle macroscopique, ce qui est utilisé dans de nombreux modèles de séchage [64, 119, 131].

C'est dans le cadre de cette dernière approche multi-phasique et multi-composants que nous décrirons les transferts d'humidité dans les matériaux cimentaires.

4.3 Modélisation isotherme du transport d'humidité dans les milieux poreux

4.3.1 Description du milieu multi-phasique

Le milieu poreux est décrit comme la superposition de trois phases [63, 68, 119, 180] : solide indéformable, liquide et gazeuse avec les hypothèses suivantes :

- la phase liquide est considérée comme constituée d'eau pure qui est supposée être incompressible. De façon équivalente, sa masse volumique est indépendante de la pression de la solution interstitielle.
- la phase gazeuse se compose d'un mélange d'air sec (a) et de vapeur d'eau (v). Ces deux gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits (mélange idéal). La pression régnant au sein de la phase gazeuse n'est pas forcément constante. Des variations de pression de gaz peuvent se produire lors de l'imbibition ou du séchage. La surpression ou la dépression engendrées dans le milieu poreux sont d'autant plus importantes que le milieu poreux est peu perméable.

Le mouvement d'humidité lors du séchage se traduit principalement selon les modes de transport couplés suivants [23, 64, 118] :

- le transport de l'eau liquide, dont le moteur fondamental est le gradient de pression capillaire. Ce mouvement peut être traduit par la loi de Darcy généralisée aux milieux poreux non saturés (cf. paragraphe 4.3.3.1). Ce transport est gouverné par la perméabilité à l'eau du réseau poreux. L'eau liquide migre du cœur vers la surface là où elle s'évapore.
- le transport de l'humidité sous forme de vapeur d'eau. Ce mouvement peut être décrit à l'aide de la première loi de Fick (cf. 4.3.3.2). L'eau liquide s'évapore dans les pores et migre ensuite par diffusion jusqu'à l'extérieur.

- le transport de l'air sec qui est aussi gouverné par la perméabilité au gaz du réseau poreux et qui peut être décrit à l'aide de la loi de Darcy généralisée.

4.3.2 Équation de conservation de la masse

Une modélisation multi-phasique du séchage peut être effectuée à l'aide des équations macroscopiques de conservation de la masse de la vapeur d'eau, de l'eau liquide et de l'air sec :

$$\frac{\partial[\rho_l \phi S_l]}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{w}_l - \overset{o}{\mu}_{l \rightarrow v} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial[\rho_v \phi(1 - S_l)]}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{w}_v + \overset{o}{\mu}_{l \rightarrow v} \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial[\rho_a \phi(1 - S_l)]}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{w}_a \quad (4.4)$$

où

- ρ_i (kg.m⁻³) est la masse volumique du fluide i ($i = l$ pour l'eau liquide, $i = v$ pour la vapeur d'eau et $i = a$ pour l'air sec),
- ϕ (-) et S_l (-) désignent respectivement la porosité et le taux de saturation en eau liquide,
- $\mathbf{w}_i$ (kg.m⁻².s⁻¹) sont les flux massiques du constituant i , de sorte que $\operatorname{div} \mathbf{w}_i dt dV$ représente les échanges de masse du constituant i entre l'intérieur et l'extérieur du volume élémentaire dV pendant le temps dt ,
- $\overset{o}{\mu}_{l \rightarrow v}$ (kg.m⁻³.s⁻¹) est le taux d'évaporation de l'eau liquide. Le terme $\overset{o}{\mu}_{l \rightarrow v} dt dV$ représente la masse d'eau qui passe de la phase liquide à gazeuse dans le volume élémentaire dV pendant le temps dt .

Les équations de conservation de la masse peuvent être démontrées à l'aide des techniques d'homogénéisation sur milieux poreux à géométrie périodique (cf. Bouddour *et al.* [47]).

4.3.3 Équations de transport

Pour utiliser les équations de conservation de la masse du paragraphe précédent, il est nécessaire d'établir des équations de transport exprimant les flux $\mathbf{w}_i$. Le facteur initiant le séchage du béton est le gradient d'humidité relative existant entre l'environnement (extérieur) et le béton (intérieur). Ce déséquilibre se traduit par le mouvement de l'eau et du gaz (vapeur et air sec) présents dans le matériau vers l'extérieur.

4.3.3.1 Transport darcéen (perméation)

Le transport d'eau liquide $\mathbf{w}_l$, dont le mécanisme moteur est le gradient de la pression d'eau liquide, est décrit à l'aide de la loi de Darcy généralisée aux milieux non saturés :

$$\mathbf{w}_l = -\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \operatorname{grad} p_l \quad (4.5)$$

Similairement, on adopte la loi de Darcy pour le transport perméatif de la phase gazeuse $\mathbf{w}_g^D$ dont le mécanisme moteur est le gradient de pression totale du gaz :

$$\mathbf{w}_g^D = -\rho_g \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg} \mathbf{grad} p_g \quad (4.6)$$

Dans les équations (4.5) et (4.6) :

- les coefficients K_l et K_g (m^2) représentent respectivement la perméabilité « intrinsèque » à l'eau liquide et au gaz du milieu poreux. On propose au paragraphe 4.3.4.3 de distinguer K_l de K_g puisque le concept de perméabilité intrinsèque, indépendante de la nature du fluide, ne semble pas pertinent pour les matériaux cimentaires.
- η_l et η_g sont les viscosités dynamiques de l'eau liquide et du gaz, ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$),
- k_{rl} et k_{rg} sont les perméabilités relatives (sans dimension) des phases liquides ou gazeuse et sont comprises entre 0 et 1. Différentes expressions des perméabilités relatives ont été proposées dans la littérature à partir de la relation entre la pression capillaire et la saturation en eau liquide (voir paragraphe 4.3.4.4)

4.3.3.2 Transport diffusif des phases gazeuses

Le mouvement diffusif de l'humidité sous forme de vapeur d'eau dont le mécanisme moteur est le gradient de la fraction molaire est décrit à l'aide de la première loi de Fick (résultant de la théorie cinétique des gaz). Ainsi, la part diffusive du flux massique de vapeur d'eau ($\mathbf{w}_v^F$) et d'air sec ($\mathbf{w}_a^F$) est exprimée par l'expression suivante [119, 140, 180] :

$$\mathbf{w}_v^F = -\frac{M_v}{RT} f D_{va} \mathbf{grad} \left(\frac{p_v}{p_g} \right) \quad (4.7)$$

$$\mathbf{w}_a^F = -\frac{M_a}{RT} f D_{va} \mathbf{grad} \left(\frac{p_a}{p_g} \right) \quad (4.8)$$

avec :

- f est un facteur exprimant la résistance du milieu à la diffusion des gaz. Il dépend de la porosité et du taux de saturation du béton (voir paragraphe 4.3.4.5),
- D_{va} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau. On considère généralement que D_{va} est proportionnel au coefficient de diffusion donné hors milieux poreux D_{va}^0 à la pression atmosphérique (p_{atm}) et à température de 273 K. Pour d'autres pressions totales du mélange et d'autres températures, la fonction $D_{va}(p_g, T)$ a pour expression :

$$D_{va}(p_g, T) = D_{va}^0 \frac{p_{atm}}{p_g} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,88} \quad (4.9)$$

où $D_{va}^0 = 2,17.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $p_{atm} = 101325 \text{ Pa}$.

Ainsi, le coefficient de diffusion effectif du milieu D est donné par l'expression (4.10) suivante :

$$D = f D_{va} \quad (4.10)$$

4.3.4 Lois de comportement

Dans cette section, les principales lois de comportement utilisées pour la description des transferts hydriques sont présentées.

4.3.4.1 Loi des gaz parfaits

Les équations de conservation de la masse du paragraphe 4.3.2 sont complétées par les équations d'état où la pression totale de gaz est la somme des pressions partielles d'air sec et de vapeur d'eau :

$$p_g = p_a + p_v \quad (4.11)$$

La loi des gaz parfaits permet de relier les masses volumiques et les pressions partielles de l'air sec et de la vapeur d'eau :

$$\rho_v = \frac{p_v M_v}{RT} \quad \text{et} \quad \rho_a = \frac{p_a M_a}{RT} \quad (4.12)$$

où M_v est la masse molaire de la vapeur d'eau et M_a la masse molaire de l'air sec. R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue.

4.3.4.2 Pression capillaire

Lorsque deux fluides non-solubles sont en contact, ils forment une interface courbée. C'est aussi le cas entre la phase liquide et la phase gazeuse à l'échelle des pores du milieu poreux où la pression est discontinue à leur interface. La différence de pression entre la phase liquide et la phase gazeuse est définie comme la pression capillaire (p_c). Microscopiquement, p_c dépend des caractéristiques des fluides, notamment de la tension superficielle (σ) entre le solide et l'eau liquide et du rayon des pores (r), selon l'équation de Young-Laplace :

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (4.13)$$

où $\theta \simeq 0$ est l'angle de contact entre la phase liquide et la phase solide et $\sigma = 0,0729 \text{ N.m}^{-1}$.

La loi de Kelvin permet de lier la pression capillaire à l'humidité relative de la phase gazeuse :

$$p_c = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (4.14)$$

où $p_{vs}(T, p_g)$ est la pression de vapeur de saturation ($p_{vs} = 2460 \text{ Pa}$ à 20°C et sous 1 atm). L'humidité relative est ainsi définie par le rapport $\text{HR} = \frac{p_v}{p_{vs}}$.

D'autre part, une étude thermodynamique dans le cas d'un milieu isotrope à matrice indéformable [63, 68] démontre que, sous conditions isothermes et à l'échelle macroscopique, cette différence de pression est une fonction de la saturation en eau liquide S_l :

$$p_g - p_l = p_c(S_l) \quad (4.15)$$

Cette relation se traduit comme l'interprétation macroscopique de la loi de Laplace. De plus, la relation $p_c(S)$ présente une hystérésis entre adsorption et désorption (cf. Baroghel-Bouny [14]). Afin d'exprimer continûment la pression capillaire suivant la saturation en eau liquide, une fonction analytique à trois paramètres est proposée par van Genuchten [85] :

$$p_c(S_l) = a(S_l^{-1/m} - 1)^{1/n} \quad (4.16)$$

où les coefficients a , n sont des paramètres d'ajustement. Il est généralement accepté d'après Mualem [134] que :

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad (4.17)$$

En adoptant l'équation de Kelvin (4.14), la relation de van Genuchten (4.16) est équivalente à l'équation (4.18) qui exprime le taux de saturation en fonction de l'humidité relative. Cette dernière équation est couramment employée pour les matériaux cimentaires en vue de l'ajustage d'une loi d'adsorption ou de désorption à partir des résultats expérimentaux.

L'obtention expérimentale des courbes de sorption (en adsorption ou en désorption) est très fastidieuse [12, 14]. Les échantillons testés sont soit de fines tranches (béton, mortier), soit des broyats (pâte de ciment). Ces matériaux doivent être dans un état de maturité stabilisée (du point de vue chimique, c'est-à-dire concernant les réactions d'hydratation ou pouzzolaniques). À partir d'un état initialement saturé (généralement après un équilibre à $HR = 100\%$), les échantillons sont séchés dans des conditions isothermes au-dessus de solutions salines saturées qui permettent d'imposer une humidité relative stable. Pour chaque palier d'humidité relative, la cinétique de séchage est enregistrée. À l'équilibre entre la phase liquide du matériau et l'humidité relative de l'atmosphère ambiante, la perte de masse finale est relevée, traduisant ainsi un point sur la courbe de désorption. Différents paliers d'humidité relative sont analysés de 100% à 3% .

L'ajustement des paramètres a , m et/ou n se fait en minimisant l'écart quadratique entre les valeurs associées à l'équation (4.16) et les résultats expérimentaux.

$$S_l = \left[1 + \left(-\frac{\rho_l RT}{a M_v} \ln HR \right)^n \right]^{-m} \quad (4.18)$$

Les valeurs de a et n sont précisées dans le tableau 4.1 dans le cas de la désorption pour les pâtes de ciments étudiées. Les points expérimentaux sont extraits des mesures en désorption de Baroghel-Bouny [14] à $T = 23 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cadre de cette étude [14], une pâte de ciment contenant 10% de fumée de silice (par rapport à la masse de ciment) et de rapport $E/C = 0,20$ a été fabriquée. Cette pâte est notée CH_{fs} . Les courbes résultantes de la calibration a , n sont présentées sur la figure 4.4 (taux de saturation en fonction d'humidité relative).

Paramètres	Matériaux			
	CH_{fs}	CO	CN	CP
a (MPa)	72, 70	41, 70	23, 05	14, 41
n (-)	2, 02	1, 89	1, 72	1, 69

TAB. 4.1 : Paramètres de désorption ($T = 23 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$).

4.3.4.3 Perméabilité intrinsèque

DÉFINITION

La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et au gaz est un paramètre intervenant dans la loi de Darcy généralisée (cf. équations 4.5 et 4.6). On parle généralement d'une propriété « intrinsèque » du milieu poreux car elle ne devrait pas dépendre du fluide filtrant. Cependant, il

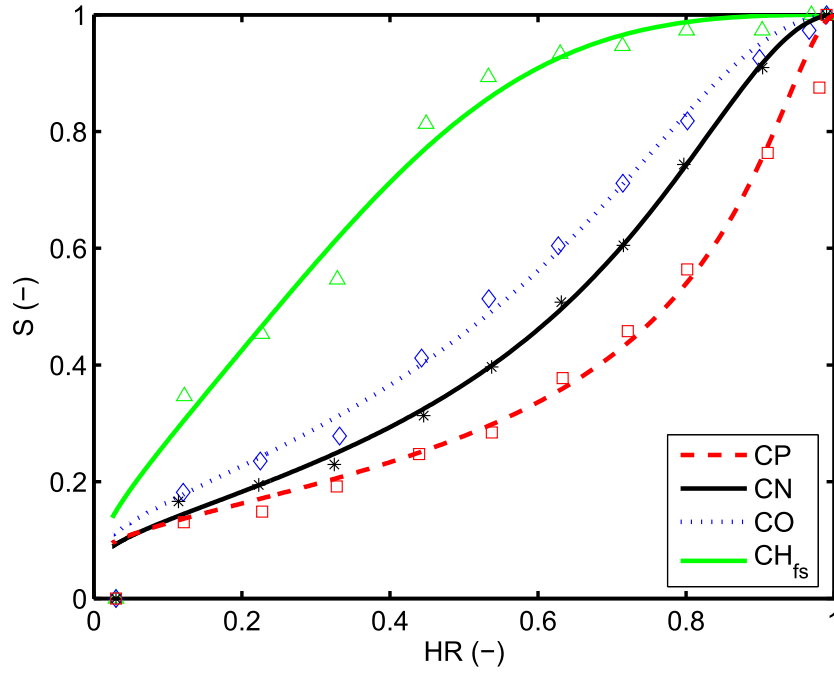


FIG. 4.4 : Degré de saturation *vs.* humidité relative en désorption pour les pâtes de ciment étudiées. Valeurs expérimentales tirées de [14] et résultats de calibration.

est reconnu que la perméabilité « intrinsèque » à l'eau liquide K_l est nettement inférieure à la perméabilité « intrinsèque » au gaz K_g [180]. Les écarts sont dus à la texture extrêmement fine des matériaux cimentaires pour lesquels la notion de perméabilité « intrinsèque » ne peut pas être appliquée. En effet, les molécules de gaz ont un libre parcours moyen qui est voisin de la taille des pores. L'écoulement du gaz comporte deux composantes : une visqueuse et une de glissement alors que le transport de l'eau liquide est essentiellement visqueux. Ce concept de glissement des molécules de gaz à la surface des parois des pores (on parle d'effet Klinkenberg), permet de raffiner la description des transferts hydriques des matériaux cimentaires mais ne suffit pas pour expliquer les écarts importants de plusieurs ordres de grandeur qui existent entre K_l et K_g [156].

De plus, il convient de rappeler que la viscosité dynamique de l'eau liquide, utilisée dans la loi de Darcy, est sans doute sous-estimée dans le cas des matériaux cimentaires. D'une part, elle ne correspond qu'à la viscosité de l'eau pure alors que la solution interstitielle du béton est riche en ions et est donc plus visqueuse. D'autre part, la viscosité de l'eau est généralement mesurée avec une taille caractéristique d'écoulement (celle du viscosimètre) qui est bien supérieure à la taille des pores d'un béton [180]. Dans cette étude, nous préférons donc distinguer la perméabilité intrinsèque au gaz K_g de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l .

MÉTHODES DE MESURE

Il existe des méthodes de mesure directes de la perméabilité « intrinsèque » au gaz K_g des bétons tels que la méthode Cembureau (d'après Kollek [102]). Dans des cellules d'essai cylindriques qui permettent une étanchéité complète, des disques cylindriques sont exposés à l'amont à un gaz inerte (généralement de l'oxygène) sous pression élevée (par exemple le dispositif du LCPC : de 0,2 à 0,6 MPa). Le volume du gaz s'écoulant est mesuré à l'aval opposé. La perméabilité au

gaz est déduite en utilisant la loi de Darcy et un bilan massique du gaz (supposé compressible et régi par la loi des gaz parfaits).

Pour la perméabilité « intrinsèque » à l'eau liquide K_l , qui est un paramètre clé des modèles de transfert hydrique dans les matériaux cimentaires, certains auteurs proposent les méthodes de mesure directes appliquant le même principe que la mesure de la perméabilité au gaz. Cependant, la mesure directe de K_l pour des matériaux peu perméables comme les matériaux cimentaires reste très délicate. En effet, la pression nécessaire exercée au liquide est trop importante et dépasse généralement la résistance en compression du matériau. On doit donc faire appel à d'autres méthodes indirectes pour la détermination de K_l . D'une part, K_l peut être alors identifiée à partir d'une analyse inverse des cinétiques expérimentales de séchage (perte de masse d'une éprouvette en fonction du temps) sur la base des travaux de Mainguy [119] ou Baroghel-Bouny [17] (voir paragraphe 4.4.2.2). D'autre part, il existe des méthodes analytiques pour la détermination de K_l , notamment la méthode de Katz-Thompson II [184] et celle plus récente de Aït-Mokhtar *et al.* [6] (cf. paragraphe 4.4.2.3).

4.3.4.4 Perméabilité relative

PERMÉABILITÉ RELATIVE À L'EAU LIQUIDE

La perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl} intervenant dans la loi de Darcy généralisée (cf. équation 4.5) est une fonction croissante du taux de saturation S_l . Elle est comprise entre 0 et 1. Mualem [133] a proposé un modèle complet permettant de prédire la perméabilité relative d'un milieu poreux en adsorption et en désorption à partir des courbes de pression capillaire correspondantes (cf. annexe B).

En se basant sur le travail de Mualem [133], van Genuchten [85] a montré qu'en décrivant l'isotherme d'adsorption (S_w) du matériau avec la relation (4.18), il est possible d'arriver à une expression analytique « Mualem-van Genuchten » de la perméabilité relative à l'eau liquide :

$$k_{rl}(S_l) = S_l^p \left[1 - (1 - S_l^{1/m})^m \right]^2 \quad (4.19)$$

Dans la littérature p est souvent pris égal à 0,5. Le paramètre m est déterminé en calant l'équation (4.18) sur la courbe d'adsorption. Leurs valeurs pour les pâtes CO, CN et CP sont données dans le tableau 4.2. Par conséquent, la relation (4.19) ne prédit que la perméabilité relative en adsorption. La perméabilité relative en désorption doit être déterminée numériquement par le modèle complet de Mualem [133].

	CO	CN	CP
m	0,307	0,374	0,338

TAB. 4.2 : Paramètre m dans le cas de l'adsorption (pâtes de ciment CO, CN et CP).

Une simulation numérique de la perméabilité relative en désorption et en adsorption a été réalisée sur la base des données expérimentales de Baroghel-Bouny [14]. Les courbes en adsorption sont prédites par l'équation (4.19), tandis que les courbes en désorption sont calculées à partir du modèle de Mualem (annexe B). Les résultats sont présentés sur la figure 4.5(a). On constate que les courbes en adsorption et en désorption sont très différentes, la perméabilité relative en adsorption restant toujours supérieure à celle en désorption.

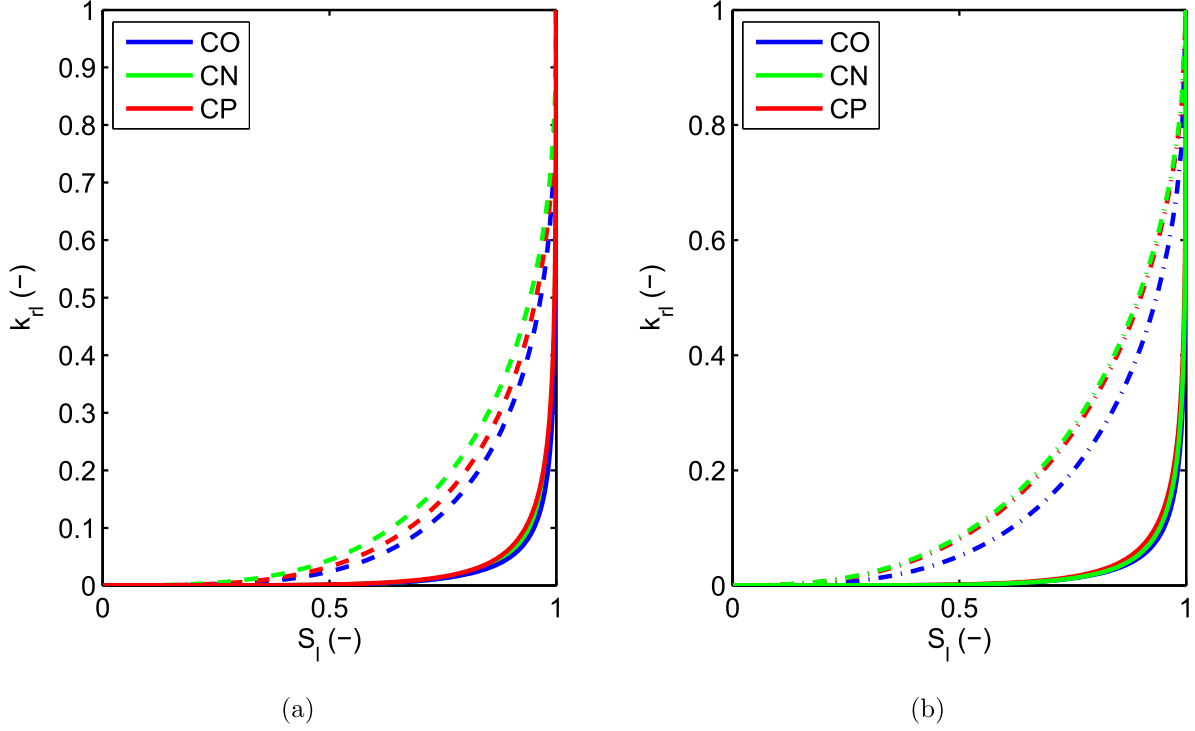


FIG. 4.5 : (a) Perméabilité relative à l'eau liquide en adsorption (courbe pointillée) et en désorption (courbe continue). (b) Perméabilité relative à l'eau liquide en désorption, calculée à partir du modèle analytique de Mualem-van Genuchten (cf. équation 4.19) en calant m sur les données en désorption (courbe mixte trait-point) et à partir du modèle numérique de Mualem (courbe continue).

Il est important de noter que la relation analytique Mualem-van Genuchten (4.19) est souvent utilisée à tort pour caler les données expérimentales en désorption, alors qu'elle n'est applicable que dans le cas de l'adsorption. La figure 4.5(b) illustre l'erreur commise. La perméabilité relative en désorption est largement surestimée dans le cas où la relation analytique de Mualem-van Genuchten (4.19) est appliquée avec un coefficient m calé à partir des données expérimentales en désorption.

Dans la suite de ce travail, le modèle complet de Mualem sera utilisé pour modéliser la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de la désorption.

PERMÉABILITÉ RELATIVE AU GAZ

La perméabilité relative au gaz est une fonction décroissante du taux de saturation en eau liquide S_l . Elle est comprise entre 0 et 1. Son expression est donnée par l'équation suivante [134] :

$$k_{rg}(S_l) = (1 - S_l)^p \left[1 - S_l^{1/m} \right]^{2m} \quad (4.20)$$

Dans cette équation, p est un paramètre à caler sur les données expérimentales de k_{rg} qui sont généralement obtenues à partir de mesures de la perméabilité intrinsèque au gaz sur des matériaux d'état hydrique variable. La méthode Cembureau est généralement utilisée pour déterminer cette perméabilité en tenant compte du concept de Klinkenberg (cf. paragraphe 4.3.4.3).

Nous disposons de résultats expérimentaux de perméabilité aux gaz pour les bétons BO et BH [188] dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4.3. Ces deux bétons sont formulés à partir du même ciment CEM I Saint-Vigor (cf. tableau 2.1). Il est à noter que BH contient de plus 10 % de fumée de silice par rapport à la masse de ciment. Ces deux bétons ont été soumis à des paliers d'humidité relative décroissants dans les dessiccateurs (au-dessus de solutions salines saturées) à une température de 45 °C jusqu'à la stabilisation de masse avant chaque mesure. L'auteur a confirmé par gammadensimétrie l'homogénéité de la teneur en eau suivant la hauteur. Pour ces deux bétons, la valeur de m (ajustée grâce à la relation (4.16) entre la pression capillaire et le taux de saturation) est extraite du travail de Thiery *et al.* [180].

Béton	E/C	ϕ [-]	m
BH	0,267	0,082	0,640
BO	0,49	0,120	0,471

TAB. 4.3 : Propriétés des bétons BO et BH [14].

La valeur $p = 0,5$ proposée par Parker *et al.* [151] a été utilisée par Mainguy [119]. Il s'avère que cette expression conduit à une importante surestimation de la valeur de k_{rg} , comme l'illustre la figure 4.6. Monlouis-Bonnaire *et al.* [127] réajustent l'expression (4.20) en utilisant des mesures réalisées sur un béton de $E/C = 0,48$. Ils ont préconisé la valeur $p = 5,5$. La valeur de p qui limite les écarts entre nos données expérimentales obtenues sur les bétons BO et BH, et les résultats numériques fournis par la formule analytique (4.20) est de 4,5, ce qui est une valeur relativement proche de celle proposée par Monlouis-Bonnaire.

D'autre part, un comportement relativement universel (c'est-à-dire indépendant du matériau) de la courbe $k_{rl}(S)$ a été observé en recueillant une grande quantité de données expérimentales issues de la littérature scientifique [180]. De même, en optant pour une valeur de p constante (cf. équation 4.20), les écarts du paramètre m entre les différents matériaux étudiés ne traduisent pas de variations significatives de la perméabilité relative au gaz. Ainsi, la fonction k_{rl} sera quasiment identique pour les pâtes de ciment et les mortiers étudiés dans cette thèse.

4.3.4.5 Résistance à la diffusion au gaz

La dépendance du coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau vis-à-vis des caractéristiques du matériau et de son état hydrique se traduit par un coefficient de proportionnalité $f(\phi, S_l)$ exprimant la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz. Parmi les diverses expressions empiriques de $f(\phi, S_l)$ qui existent, celle de Millington [124] (initialement proposée pour des milieux granulaires) est reprise par plusieurs auteurs pour des milieux poreux partiellement saturés tels que les bétons :

$$f(\phi, S_l) = \phi^a (1 - S_l)^b \quad (4.21)$$

où a , b sont deux paramètres fixés par Millington $a = 4/3$ et $b = 10/3$. Cependant, il s'avère qu'un tel choix conduit à une surestimation importante du coefficient de diffusion à l'hydrogène obtenu sur des pâtes de ciment [170]. Cette surestimation pourrait être expliquée par le fait que la relation de Millington est calibrée pour des milieux granulaires dont la taille des pores est nettement supérieure à celle des pores d'un béton où l'effet de Knudsen (cf. paragraphe 4.2.1)

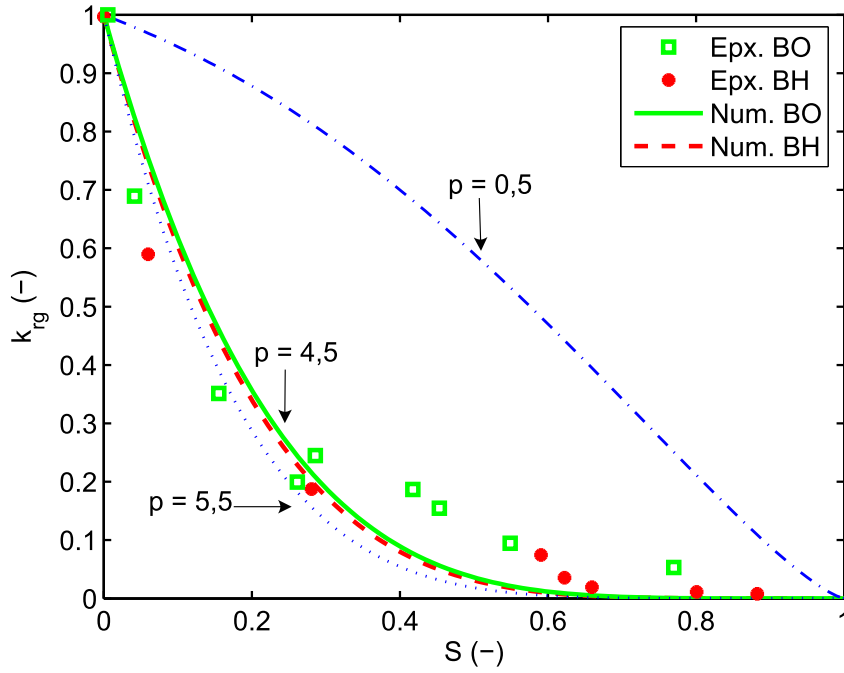


FIG. 4.6 : Perméabilité relative au gaz. Valeurs expérimentales obtenues par Villain *et al.* [188] et estimations numériques obtenues à partir de différents modèles.

n'est alors pas négligeable. Thiery *et al.* [180] proposent donc $a = 2,74$ et $b = 4,20$, ce qui offre une meilleure concordance entre le modèle et les mesures du coefficient de diffusion effectif au CO_2 et à l' O_2 obtenues par Papadakis *et al.* [150] sur des mortiers (cf. figure 4.7). Les valeurs proposées par Thiery sont celles qui sont choisies pour la suite de ce travail.

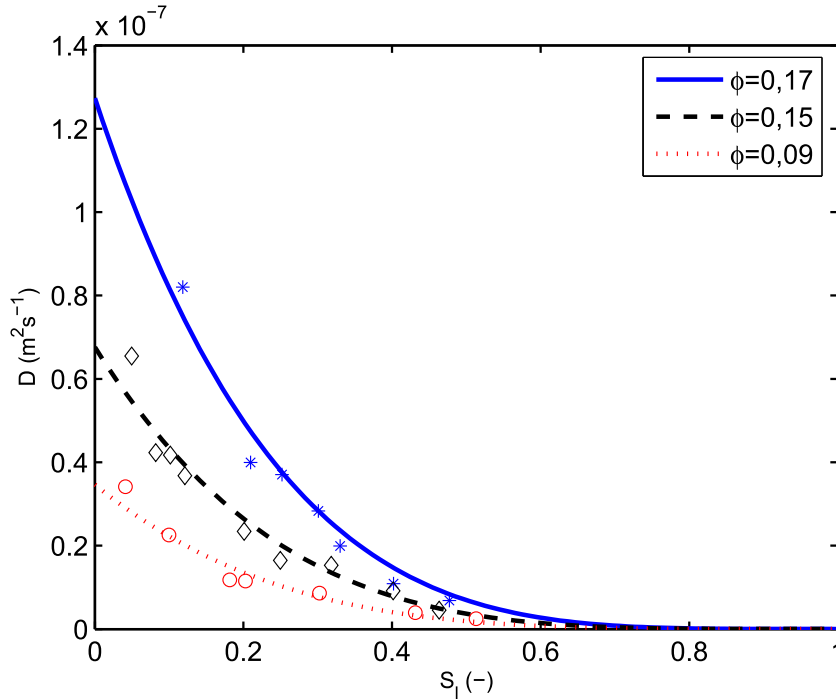


FIG. 4.7 : Coefficient de diffusion effectif (équation 4.10). Données expérimentales obtenues sur des mortiers (tirées de Papadakis [150]) et simulations obtenues à partir de l'équation (4.21) avec les paramètres proposés par Thiery [180].

4.3.5 Conditions initiales et conditions aux limites du séchage

Après leur fabrication, les matériaux sont souvent protégés des échanges avec l'extérieur avant le décoffrage et/ou pendant la période de cure. Les conditions initiales nécessaires à la modélisation du séchage portent généralement sur l'état hydrique du matériau, c'est-à-dire l'humidité relative au sein du matériau. Celle-ci est généralement supposée être uniforme à l'issue de la période de cure ou de décoffrage, et correspond donc à un état d'auto-dessiccation.

Un autre type de condition initiale peut porter sur la saturation en eau liquide (S_l). Elle est alors calculée (grâce à la courbe de désorption, cf. la relation de van Genuchten 4.18) en fonction de l'humidité relative interne régnant dans les pores initialement. Cependant, cette relation n'est valable que dans le cas du séchage d'éprouvettes durcies dont l'hydratation est stabilisée. Pour le séchage des éprouvettes en cours de maturation (cas des couplages entre hydratation et séchage), il est nécessaire de tenir compte de l'évolution de la courbe de désorption en fonction de l'avancement de l'hydratation.

En principe, une modélisation du transfert hydrique entre les matériaux cimentaires et le milieu environnant doit être capable de décrire des champs de transfert hydrique dans le matériau et à l'interface. Elle repose donc sur une simulation numérique décrivant le flux (air sec, vapeur, eau liquide) avec l'extérieur, ainsi que le transfert de masse à l'intérieur du matériau. Cependant, une telle modélisation est difficilement praticable, puisqu'elle nécessite de caractériser correctement les conditions environnementales à l'interface entre l'extérieur et le matériau.

Une première simplification consiste à imposer sur la surface séchante un taux de saturation correspondant à l'humidité relative extérieure (condition de type Dirichlet). Cette méthode a été utilisée dans plusieurs études [16, 119].

Par ailleurs, il a été observé par de nombreux auteurs [5, 10] que le taux d'évaporation à la surface d'un matériau cimentaire, fraîchement coulé ou initialement saturé, est quasi-identique à celui du séchage d'une surface d'eau libre. Ce constat est valable jusqu'à un moment critique au-delà duquel le taux d'évaporation du matériau s'écarte d'une constante et diminue. D'après Coussot [62], cette réduction peut être expliquée par une densification de la microstructure du matériau qui freine l'évaporation et qui conduit à un processus d'évaporation contrôlé par la capillarité et la diffusion de la vapeur d'eau depuis les îlots de phase liquide à l'intérieur du matériau jusqu'à l'extérieur. Une autre explication consiste à considérer que, au fur et à mesure que le taux de saturation diminue à l'interface, la perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl} chute. Le régime capillaire de transfert à travers le matériau devient alors progressivement limitant et contrôle le séchage. La réduction du taux d'évaporation dépend de nombreux facteurs tels que la concentration de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, la vitesse du vent, le rapport E/C du matériau, la géométrie de l'éprouvette, la température au sein du matériau et l'âge auquel il est exposé au séchage.

On s'inspire dans ce paragraphe du séchage d'une surface libre pour décrire la condition limite au bord de l'échantillon au cours du séchage. En ce qui concerne l'évaporation d'une surface d'eau libre, les points suivants sont reportés dans la littérature [10] :

1. le moteur qui gère le séchage en surface est la différence de la pression de vapeur d'eau entre celle régnant dans les pores près de la surface du matériau (p_v) et celle de l'environnement (p_v^{ext}),

2. les formules qui décrivent cette évaporation sont souvent empiriques,

Ainsi, la condition à la limite dans le cas du séchage peut être de type Neumann et être décrite par une expression empirique portant sur le flux total d'eau (vapeur d'eau + eau liquide) de la manière suivante [10] :

$$\mathbf{w}_l + \mathbf{w}_v = E(p_v - p_v^{ext}) \quad (4.22)$$

où :

- E est le coefficient d'émissivité ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) qui peut être déterminé grâce à une expérience de séchage d'une surface d'eau libre. Il dépend des conditions environnementales, notamment la vitesse du vent et la température lors du séchage. Azenha *et al.* [10] proposent la formule empirique suivante :

$$E = 2,188.10^{-8} + 1,859.10^{-8}V \quad (4.23)$$

où V est la vitesse du vent durant l'essai, mesurée à 0,5 m au-dessus de la surface séchante. En faisant sécher une surface d'eau libre (un verre d'eau par exemple) dans les mêmes conditions environnementales que celles que subissent nos éprouvettes (c'est-à-dire $\text{HR} = 50 \pm 5 \%$ et $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), nous avons trouvé $E = 2,582.10^{-8}$ ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) qui est très proche de la valeur préconisée par la formule (4.23). Cette valeur est adoptée dans la suite de notre travail.

- p_v est la pression de la vapeur d'eau à la surface de l'éprouvette,
- p_v^{ext} est la pression de la vapeur d'eau dans l'air extérieur (loin de l'échantillon). p_v^{ext} dépend donc de l'humidité relative du milieu extérieur ($p_v^{ext} = \text{HR}p_{vs}$ où p_{vs} est la pression de vapeur saturante).

L'intérêt de cette condition à la limite de type Neumann (portant sur le flux d'eau à l'interface) réside dans le fait qu'elle permet de décrire de manière plus satisfaisante le phénomène de séchage pour les temps courts et lorsque la matériau est initialement très humide. Cette modélisation de la condition à la limite permet donc de mieux rendre compte de la cinétique de séchage par rapport aux modélisations antérieures de type Dirichlet (cf. Mainguy *et al.* [119]) où une humidité relative est imposée en surface. Ce raffinement offre une meilleure description de la perte d'eau d'éprouvettes de béton soumises à une dessiccation depuis un état quasi-saturé (cf. paragraphe 4.4.2.2).

4.3.6 Modélisation simplifiée du séchage

Les paragraphes précédents ont permis de décrire les bases théoriques d'une modélisation relativement complète du problème de transport d'humidité dans les milieux poreux. Cependant, l'utilisation de ce modèle multi-phasique fait apparaître de nombreuses difficultés. D'une part, il est difficile de disposer de tous les paramètres d'entrée. D'autre part, il est nécessaire de simplifier la modélisation complète pour pouvoir coupler de manière souple le phénomène de séchage avec l'hydratation. Dans cette section, nous présentons brièvement la modélisation simplifiée qui est choisie, ainsi que ses hypothèses simplificatrices.

Une première simplification consiste à considérer que la pression totale de gaz dans le milieu est constante et est égale à la pression atmosphérique au cours du séchage ($p_g = p_{atm}$). Cette

hypothèse est souvent utilisée pour les sols et repose sur une idée assez familière : grâce à une perméabilité intrinsèque au gaz élevée par rapport à celle de l'eau liquide ($K_g \gg K_l$), ainsi qu'à un fort contraste de viscosité entre les deux phases ($\eta_g \ll \eta_l$), les variations de la pression du gaz sont dissipées quasi-instantanément par le transport darcéen de la phase gazeuse. Ceci impose ce faisant une pression de gaz quasiment uniforme à tout instant.

Une seconde hypothèse consiste à négliger le transport advectif de la vapeur d'eau devant son transport diffusif. Cette hypothèse permet de s'affranchir du terme de transport darcéen de la phase vapeur ($\mathbf{w}_v^D = 0$) dans l'expression du flux de vapeur ($\mathbf{w}_v$) (cf. équation 4.3 et paragraphe 4.3.3).

Ainsi, en considérant que $p_g \simeq$ constante et $\mathbf{w}_v^D \simeq 0$, et en négligeant les variations de la masse de gaz par rapport à celles de la phase liquide (car il peut être écrit que $\rho_v \ll \rho_l$ ¹), le séchage est modélisé à partir d'une seule équation de diffusion (provenant de la sommation des équations 4.2 et 4.3) dont le coefficient de transfert fait intervenir le mouvement de l'eau liquide et la diffusion de la vapeur d'eau :

$$\phi \frac{\partial S_l}{\partial t} = - \text{div} [(D_l + D_v) \mathbf{grad} S_l] \quad (4.24)$$

avec :

$$D_l = \frac{K_l k_{rl}}{\eta_l} \frac{dp_c}{dS_l} \quad (4.25)$$

$$D_v = \frac{D}{p_v} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^2 \frac{dp_c}{dS_l} \quad (4.26)$$

où D est le coefficient de diffusion effectif du milieu (donné par l'expression 4.10).

4.4 Présentation et exploitation des résultat expérimentaux et numériques

4.4.1 Expérience de dessiccation sur pâtes de ciment : protocole expérimental

Les matériaux utilisés pour l'étude du séchage sont des pâtes de ciment (CO, CN, CP) coulées dans des bouteilles cylindriques en P.V.C. (les mêmes que celles utilisés dans le cadre de l'étude sur l'hydratation). Elles ont pour dimensions $h = 14$ cm et $\phi_{int} = 6,9 \pm 0,1$ cm. Les éprouvettes sont conservées dans ces bouteilles étanches jusqu'à 30 jours ou 200 jours d'hydratation. L'échéance de 200 jours correspond à la fin de la maturation des matériaux.

À la fin de la phase de conservation sous conditions endogènes, la bouteille en plastique est enlevée et la partie haute (de forme conique) est sciée (cf. figure 4.8). Le sciage est effectué sous alcool pour éviter l'hydratation des parties anhydres de la matrice cimentaire. On procède à une mesure de la porosité accessible à l'eau sur la tête des éprouvettes. Cet essai a aussi

1. Cette hypothèse permet de négliger $\frac{\partial m_v}{\partial t}$ devant $\frac{\partial m_l}{\partial t}$

pour but de déterminer le degré de saturation initial des éprouvettes à l'issue de la phase d'auto-dessiccation.



FIG. 4.8 : Photographie des éprouvettes de pâte de ciment qui sont fabriquées dans les bouteilles en rotation et ensuite sciées en deux parties.

Quant à la partie basse, le pourtour latéral et la base de l'éprouvette sont couverts de deux couches de papier d'aluminium adhésif. Seule la surface sciée est exposée à un séchage dans un dessiccateur étanche. Toutes les pâtes de ciment CO, CN et CP sont séchées dans une ambiance à 53,5% d'humidité relative après au moins 200 jours de cure endogène. Pour les pâtes de ciment CO, une expérience supplémentaire est réalisée dans une ambiance à 63,2% d'humidité relative. Pour réguler ces humidités relatives, on fait appel à la méthode dite des solutions salines (cf. Baroghel-Bouny [12]). Les dessiccateurs sont placés dans une salle de laboratoire dont la température est maintenue à $T = 20 \pm 1$ °C. Enfin, la perte de masse des éprouvettes lors du séchage est suivie régulièrement par pesée grâce à une balance de précision $\pm 0,01$ g.

On peut supposer que les transferts hydriques sont unidimensionnels pendant ces expériences de séchage. Le degré de saturation initial S_l^0 est considéré comme homogène en tout point du matériaux. Il est lié à la formulation du matériau et à la durée de conservation sous conditions endogènes.

4.4.2 Données de sortie et validation des modèles

4.4.2.1 Validation du modèle simplifié de transferts hydriques

Dans ce paragraphe, on présente les résultats de simulation numérique qui permettent de valider la modélisation simplifiée du paragraphe 4.3.6. Pour valider les hypothèses simplificatrices, il suffit de tracer des profils de la pression de gaz dans l'éprouvette pendant le séchage et de comparer la cinétique de séchage calculée par le modèle complet et celle calculée avec le modèle simplifié.

En premier lieu, une simulation numérique du modèle complet est effectuée dans le cas de la pâte de ciment CO âgée de 200 jours et soumise à $HR = 53,5$ %. Pour cela, le code de

calculs « Bil^{®2} » a été utilisé. Le profil de la pression de gaz dans l'éprouvette est présenté sur la figure 4.9 pour différentes durées de séchage. On peut observer que la première hypothèse est vérifiée, puisque la pression de gaz apparaît stabilisée autour de la pression atmosphérique dès 7 jours de séchage. Une dépression faible au sein de l'éprouvette au début du séchage est rapidement dissipée. Cette dépression est engendrée par l'abaissement du taux de saturation dû au transport par capillarité de la phase liquide.

Ces profils de pression de gaz remettent en cause les conclusions avancées par Mainguy [118] concernant l'existence d'une surpression de gaz importante lors du séchage de matériaux faiblement perméables comme les matériaux cimentaires. La différence entre nos calculs et ceux entrepris par Mainguy peut être expliquée, d'une part, par la prise en compte de la différence, qui peut atteindre plusieurs ordres de grandeur, entre la perméabilité à l'eau liquide K_l et celle au gaz K_g . D'autre part, dans la modélisation de Mainguy, l'utilisation de l'expression proposée par Millington pour estimer la résistance à la diffusion du milieu (équation 4.21) a provoqué une surestimation du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau, tandis que la loi introduite dans notre modélisation contraint bien plus la diffusion de la vapeur d'eau. La contre-diffusion d'air sec qui accompagne la diffusion de vapeur d'eau vers l'extérieur engendre une surpression de gaz. La prise en compte de nouveaux paramètres dans la loi de diffusion (4.21) ralentit l'installation de cette surpression qui est compensée par la mise en dépression des pores produite par l'abaissement du taux de saturation généré par le transport de la phase liquide par capillarité. Cette dépression est, à son tour, rapidement dissipée (cf. figure 4.9) grâce à une perméabilité au gaz qui est bien plus élevée que celle à l'eau liquide, de telle sorte qu'un modèle à pression de gaz constante apparaisse acceptable.

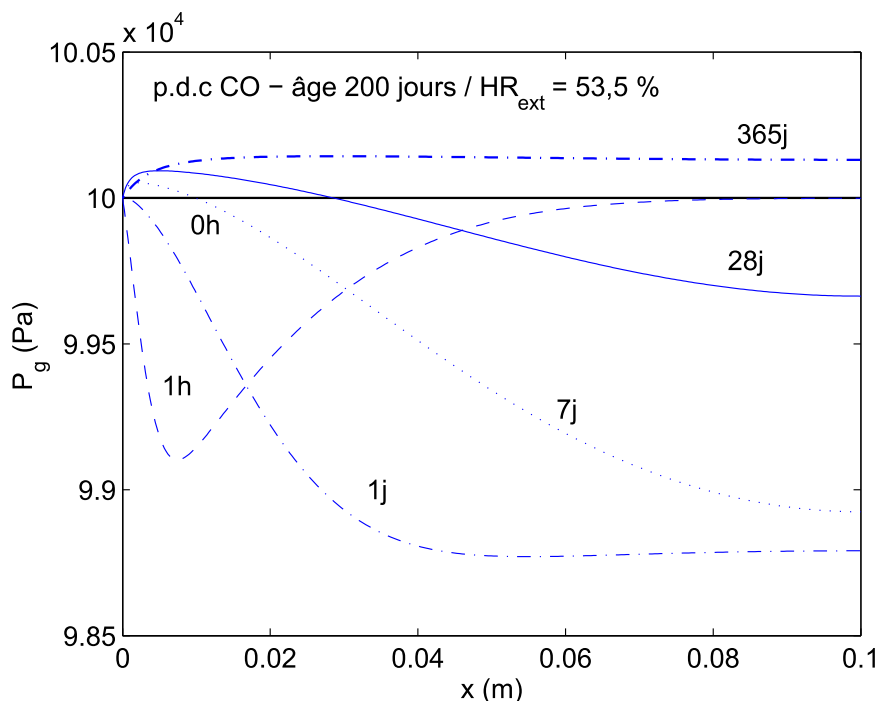


FIG. 4.9 : Profils de pression totale de gaz à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de pâte de ciment CO.

En deuxième lieu, on compare les cinétiques de séchage obtenues par le modèle simplifié

2. Code en volumes finies <http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/index.html>

(équation 4.24) et par le modèle complet (multi-phasique). La comparaison est faite pour les pâtes de ciment CO âgées de 200 jours et séchées à 53,5 % et à 63,2 % d'humidité relative. Dans le cadre de la modélisation simplifiée (équation 4.24), la perte de masse lors du séchage est due à l'évacuation de l'eau liquide par perméation $\mathbf{w}_1$, à son évaporation en surface et au transport de la vapeur d'eau par diffusion $\mathbf{w}_v^F$. Dans le calcul complet (équations 4.2, 4.3 et 4.4), on tient compte en plus des variations de masse associées au transport darcéen de la vapeur d'eau $\mathbf{w}_v^D$ et au transport massique de l'air sec $\mathbf{w}_a$.

Sur la figure 4.10, il apparaît que le modèle simplifié surestime la perte de masse, ce qui a été également remarqué par Mainguy *et al.* [118] et Thiery *et al.* [180]. Cependant, cette surestimation n'est pas marquée. Les deux modèles permettent de reproduire correctement la perte de masse des éprouvettes. Autrement dit, ceci signifie que la contribution du transport darcéen de la phase vapeur et du transport de l'air sec à la perte de masse des éprouvettes est très faible. La seconde hypothèse est donc validée.

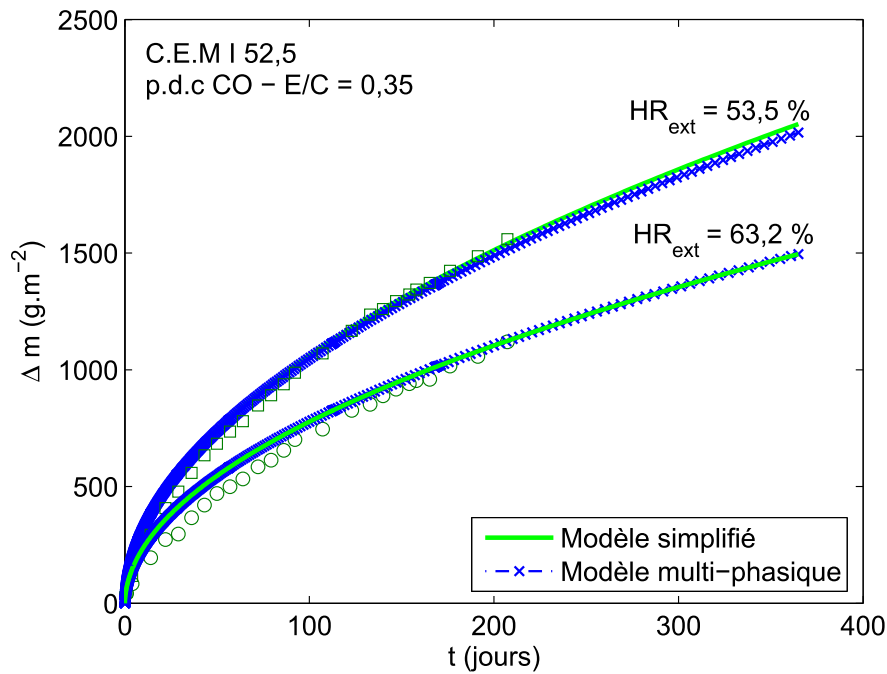


FIG. 4.10 : Comparaison entre les cinétiques expérimentales de séchage des pâtes de ciment CO à $HR = 53,5 \%$ (carrés) et $63,2 \%$ (ronds) et celles obtenues par le modèle simplifié et par le modèle complet.

En dernier lieu, il est à noter que CO est le matériau le moins perméable (E/C le plus faible). Si la modélisation simplifiée est validée dans le cas de la pâte de ciment CO, elle doit l'être aussi dans le cas des pâtes de ciment CN et CP puisque ce sont des formules qui ont une porosité plus élevée que celle de la pâte CO avec une distribution poreuse plus grossière (cf. paragraphe 2.3.2). Par conséquent, les pâtes CN et CP ont une perméabilité au gaz plus grande que celle de la pâte CO, ce qui permet une dissipation plus accentuée des phénomènes de dépression et/ou de surpression de gaz.

En utilisant le même raisonnement, la modélisation simplifiée doit également être validée dans le cas des pâtes de ciment soumises au séchage dès le jeune âge (cas des couplages entre hydratation

et séchage). À ce stade, la porosité reste en effet encore élevée et les pores capillaires sont bien connectés, ce qui facilite d'autant plus la dissipation des variations de pressions du gaz.

Pour conclure, on retient que la modélisation simplifiée à partir de l'équation (4.24) est satisfaisante pour décrire le séchage des matériaux étudiés. Cette hypothèse sera utilisée dans la suite de ce travail pour étudier le séchage des matériaux murs, ainsi que les couplages entre hydratation et séchage.

4.4.2.2 Identification de K_l par analyse inverse de la cinétique de séchage sur matériaux durcis

Les propriétés de transfert des matériaux cimentaires régissent la pérennité des structures armées vis-à-vis de la corrosion des aciers. La pénétration des agents agressifs s'effectue principalement par transport à travers la phase liquide interstitielle du milieu poreux cimentaire. À ce titre, la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l constitue un indicateur de durabilité essentiel (cf. Baroghel-Bouny *et al.* [13]). Une mesure directe de K_l au perméamètre est cependant laborieuse (voire impossible) pour les matériaux cimentaires du fait de leur faible perméabilité. Ainsi, différentes méthodes indirectes sont proposées pour l'estimer.

On propose dans ce paragraphe une estimation indirecte de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l des pâtes de ciment CO, CN, CP. Le calcul est effectué à partir d'une analyse inverse des cinétiques expérimentales de séchage sous conditions isothermes (cf. paragraphe 4.4.1). Les valeurs de S_l^0 et de ϕ_E sont données dans le tableau 4.4 pour toutes les formules étudiées. Le calage des courbes de perte de masse numériques par rapport aux courbes expérimentales s'effectue en jouant sur la valeur de K_l jusqu'à ce que celle-ci minimise l'écart quadratique entre la cinétique expérimentale et celle simulée.

Âge	30 jours			200 jours		
	CO	CN	CP	CO	CN	CP
S_l^0 (-)	0,93	0,97	0,96	0,95	0,97 ²	0,92
ϕ_E (-)	0,34	0,41	0,50	0,31	0,41 ²	0,49
K_l (10^{-20}m^2)	8,0	19,0	35,0	4,0 3,4 ³	13,0	30

TAB. 4.4 : Perméabilités intrinsèques à l'eau liquides des différentes pâtes de ciment CO, CN, CP. Détermination par analyse inverse des cinétiques de séchage à HR = 53,5 %.

Dans le tableau 4.4, on présente les résultats de calibration de K_l à partir de la modélisation simplifiée. On remarque que, au cours de la maturation du matériau, K_l diminue entre 30 jours et 200 jours d'hydratation. Cependant, cette réduction n'est pas réellement significative montrant qu'à 30 jours le matériau a déjà quasiment atteint un état de maturité complet. D'autre part, la calibration de K_l , pour les éprouvettes de CO séchées à deux humidités relatives différentes de 53,5 % et de 63,2 %, donne des valeurs semblables (cf. tableau 4.4 et figure 4.10). Ce résultat confirme la pertinence de la modélisation entreprise.

2. Faute de données, ces valeurs sont celles des pâtes CN à 30 jours.

3. Calibration de K_l en plus à partir d'un séchage à HR = 63,2 %.

Sur la figure 4.11, on illustre les courbes expérimentales de perte de masse des pâtes CO, CN et CP (âgées de 30 jours au moment du début du séchage), ainsi que les cinétiques simulées à partir de la modélisation simplifiée en utilisant les valeurs de K_l du tableau 4.4. On constate que le modèle simplifié permet une excellente reproduction des cinétiques de perte de masse expérimentales à partir de la calibration du seul paramètre K_l .

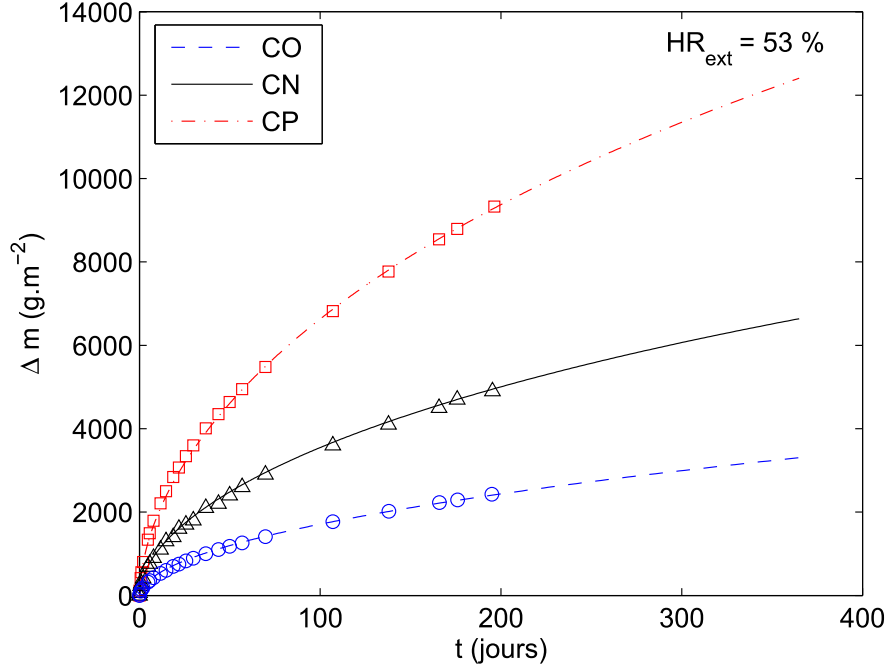


FIG. 4.11 : Comparaison entre les cinétiques de séchage (mesurées et simulées) pour les pâtes de ciment CO, CN et CP. Séchage à $HR = 53,5 \%$.

4.4.2.3 Identification de K_l par méthodes (semi-)analytiques sur des matériaux en cours d'hydratation

Il est impossible d'identifier la perméabilité intrinsèque de matériaux cimentaires en cours d'hydratation à partir de l'analyse inverse de la cinétique de perte de masse. Il apparaît en effet illusoire de vouloir bloquer la progression de l'hydratation pendant l'expérience de séchage. On a donc généralement recours à des modèles semi-analytiques faisant appel à des mesures microstructurales pour estimer la perméabilité de matériaux en cours de maturation.

En premier lieu, on propose d'estimer la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide à partir de la méthode de Katz-Thompson II. Cette méthode est présentée en annexe A. Son intérêt est de permettre une détermination de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide à partir des seuls résultats de la porosimétrie par intrusion de mercure, sans avoir recours aux mesures de conductivité électrique (comme le cas de la méthode de Katz-Thompson I [184]). Pour que la méthode soit applicable, il faut que le matériau possède une distribution poreuse monomodale dans la gamme de pores accessible au mercure.

Sur les pâtes de ciment étudiées, la distribution poreuse est relativement monomodale au jeune âge (jusqu'à environ 16 - 30 jours d'hydratation). Ce qui permet une détermination du rayon critique de percolation r_c sans trop de difficultés. Par contre, au-delà de 30 jours d'hydratation,

l'obtention du r_c est plus délicate car la distribution poreuse devient bimodale (cf. figures 2.9 et 2.10). On choisit donc de ne procéder à une détermination de K_l par la méthode de Katz-Thompson II que pour les pâtes CO, CN et CP âgées au plus de 30 jours.

Les résultats fournis par la détermination de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide par la méthode Katz-Thompson II sont consignés dans le tableau 4.5 pour les trois pâtes de ciment CO, CN, CP en fonction de leur âge. On note une diminution de plusieurs ordres de grandeur entre les valeurs de K_l déterminées au très jeune âge (1 jour d'hydratation) et les valeurs déterminées au bout de 30 jours d'hydratation. Cette réduction est d'autant plus significative que le E/C est élevé.

	K_l (10^{-20}m^2)					
t (jours)	1	2	4	9	16	30
CO	130, 9	50, 2	23, 1	9, 6	6, 3	3, 7
CN	1093, 3	311, 1	188, 1	18, 5	10, 3	7, 1
CP	5757, 5	3129, 1	2135, 1	1340, 9	322, 3	23, 1

TAB. 4.5 : Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. Détermination par la méthode analytique de Katz-Thompson II.

En annexe A, on présente également une autre méthode analytique de détermination de K_l (proposée par Aït-Mokhtar *et al.* [6]). La méthode fait également appel aux résultats de porosimétrie par intrusion de mercure. Pour l'appliquer, le matériau peut posséder une distribution poreuse bimodale. On a donc choisi d'appliquer la méthode pour les pâtes de ciments quand deux modes poreux peuvent être distingués sur la courbe de distribution poreuse. Par conséquent, la méthode s'adresse notamment aux pâtes de ciment CN et CP au-delà de 30 jours d'hydratation. Le résultat du calcul est fourni dans le tableau 4.6.

	K_l (10^{-20}m^2)		
t (jours)	30	90	200
CO	1, 36	1, 02	1, 07
CN	3, 95	2, 44	1, 42
CP	39, 3	41, 3	31, 6

TAB. 4.6 : Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. Détermination par la méthode analytique de Aït-Mokhtar.

En analysant les valeurs de K_l obtenues pour les pâtes de ciment âgées de 30 jours, une première remarque porte sur une bonne concordance, d'une part, entre les deux méthodes analytiques utilisées (tableaux 4.5 et 4.6) et, d'autre part, entre les calculs analytiques et les calculs par analyse inverse des cinétiques de séchage (tableaux 4.4 et 4.5). Pour une formule de pâte de ciment, les différences entre les valeurs de K_l déterminée par les trois méthodes sont faibles car inférieures à un ordre de grandeur.

En outre, comme on l'a vu dans le calcul par analyse inverse, on peut observer dans le tableau 4.6 que la perméabilité à l'eau liquide n'évolue guère au-delà de 30 jours d'hydratation. À cet âge avancé, la structuration du matériau est pratiquement stabilisée.

Cependant, il convient de souligner que l'application des méthodes analytiques reste toujours délicate car celles-ci nécessitent de déterminer le rayon r_c associé aux modes poreux qui est lu classiquement sur la courbe de distribution poreuse. Or, la distribution poreuse déterminée par intrusion de mercure ne reflète par véritablement la distribution des tailles de pore des matériaux cimentaires, en raison des nombreux défauts associés à cette technique et souvent montrés du doigt dans la littérature. De plus, la distribution poreuse n'est pas toujours ni mono-modale (cas d'application de la méthode de Katz-Thompson II), ni bi-modale (cas d'application de la méthode de Aït-Mokhtar), mais peut être multi-modale. Ainsi, entre les perméabilités à l'eau liquide, déterminées par analyse inverse et par calcul analytique, on choisit celles déterminées par analyse inverse à 200 jours d'hydratation comme valeurs finales caractérisant le matériau durci mûr.

4.4.2.4 Évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction de la porosité

Quelques relations existent dans la littérature pour relier K_l à la porosité ϕ du matériau. On peut citer l'équation (4.27) qui est tirée des travaux de van Genuchten [85] et qui a été notamment utilisée par Bary et Sellier [18] et Thiery [179] dans leurs modèles de carbonatation des bétons :

$$K_l = K_l^0 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^2 \left(\frac{1 - \phi_0}{1 - \phi} \right)^2 \quad (4.27)$$

où K_l^0 et K_l sont les valeurs de la perméabilité à l'eau liquide qui correspondent respectivement aux valeurs de porosité ϕ_0 (référence) et ϕ .

Une autre équation représentant l'évolution de K_l en fonction de la porosité est donnée par Meschke et Grasberger [123]. L'auteur ajuste les paramètres de l'équation (4.28) en utilisant les mesures de Nyame et Illston [143] obtenues sur des bétons de différents rapports E/C .

$$\frac{K_l}{K_l^0} = 10^u \text{ avec } u = \frac{6(\phi - \phi_0)}{0,3 - 0,4\phi_0} \quad (4.28)$$

Grâce aux valeurs de K_l (déterminées par la méthode Katz-Thompson II par exemple), ainsi que grâce aux résultats de porosité accessible à l'eau ϕ_E suivant l'âge du matériau (cf. paragraphe 2.3.2), on se propose de représenter l'évolution de K_l en fonction de ϕ_E , tout en confrontant qualitativement nos résultats avec la tendance déduite des relations de van Genuchten 4.27 et de Meschke 4.28. Pour ce faire, la porosité initiale ϕ_0 est choisie comme celle après 1 jour d'hydratation, correspondant à une perméabilité K_l^0 déterminée par la méthode de Katz-Thompson II. La comparaison est consignée sur la figure 4.12.

Il est observé que K_l est logiquement une fonction croissante de la porosité. Ainsi, au cours de la maturation du matériau, quand la porosité diminue, la perméabilité intrinsèque du matériau est également réduite (figure 4.12). Nos valeurs de K_l , déterminées analytiquement, suivent la même tendance que celles obtenues avec les équations (4.27) et (4.28). Cependant, la formule de van Genuchten (4.27) tend à minimiser l'influence de la variation de la porosité sur la perméabilité. Il est à noter que cette expression a été à la base développée pour des sols. Son utilisation dans les matériaux cimentaires pourrait donc être délicate. Au contraire, l'équation analytique de Meschke et Grasberger (4.28) surestime cette influence jusqu'à prévoir une perméabilité des

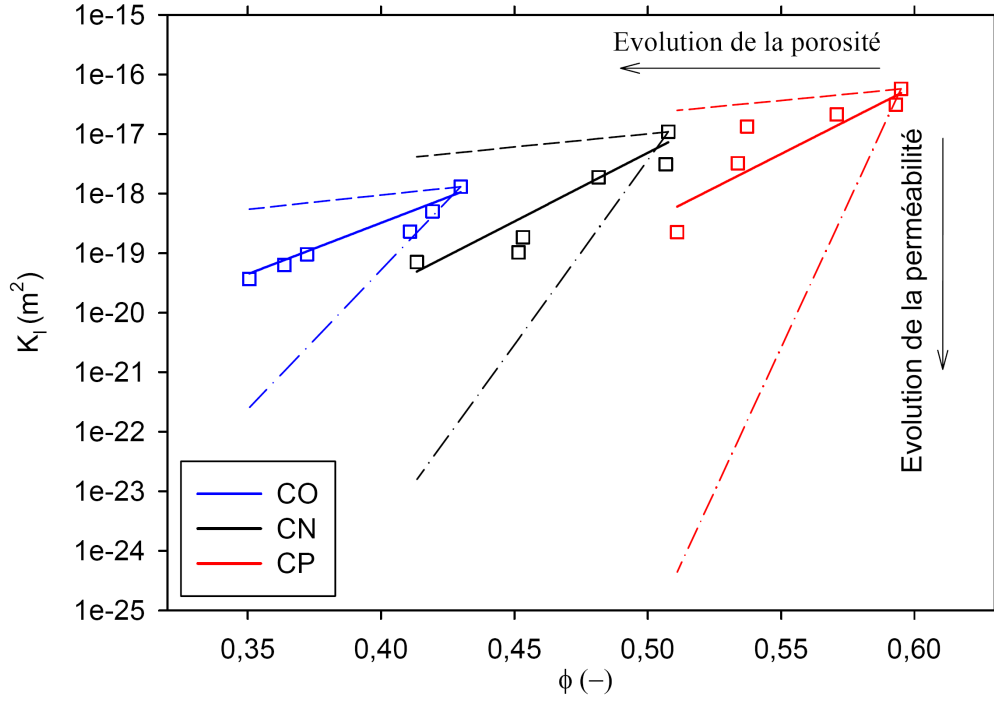


FIG. 4.12 : L'évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction de la porosité accessible à l'eau pour les pâtes de ciment CO (bleu), CN (rouge) et CP (noir). Comparaison entre les résultats déterminés par la méthode Katz-Thompson II (carrés et courbes de tendance en ligne continue) et les équations analytiques de van Genuchten (ligne tirets) et celles de Meschke et Grasberger (ligne mixte tirets-points).

pâtes CP à 30 jours plus faible que celle des pâtes CN et CO. Les valeurs déterminées par la méthode de Katz-Thompson II, ajustées par des courbes de tendance, se trouvent encadrées par celles déduites des modèles de van Genuchten et de Meschke et Grasberger.

4.4.2.5 Évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction du degré d'hydratation

Les modèles de van Genuchten et de Meschke et Grasberger ne nous semblent pas pertinents pour traduire l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide au cours de l'hydratation du matériau. Nous proposons donc d'établir une relation entre la perméabilité déterminée par la méthode de Katz-Thompson II et le degré d'hydratation.

L'évolution de K_l en fonction de α , représentée en l'échelle logarithmique, est donnée sur la figure 4.13. Il ressort un comportement quasi-linéaire entre $\log K_l$ et α :

$$-\log \left(\frac{K_l}{K_l^0} \right) = v_1(\alpha - \alpha_0) + v_2 \quad (4.29)$$

où

- K_l et K_l^0 sont respectivement les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide pour des degrés d'hydratation α et α_0 (α_0 correspondra à 1 jour d'hydratation),
- v_1 et v_2 sont des coefficients de régression linéaire. Leurs valeurs, ainsi que les coefficients de corrélation (R^2), sont données dans le tableau 4.7.

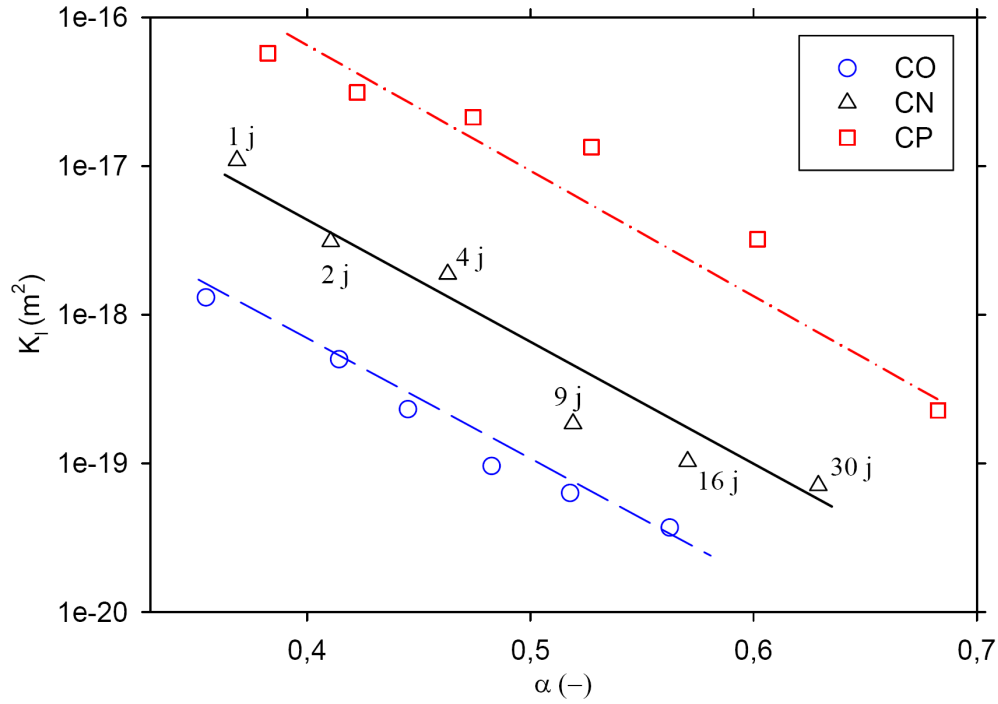


FIG. 4.13 : Evolution de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide en fonction du degré d'hydratation.

Formules	v_1	v_2	R^2
CO	8,29	0,01	0,98
CN	8,98	0,04	0,98
CP	9,49	-0,16	0,94

TAB. 4.7 : Coefficient de la loi proposée reliant la perméabilité à l'eau liquide au degré d'hydratation pour des pâtes de ciment CO, CN et CP.

Sur le tableau 4.7, on note une bonne qualité de la régression linéaire. D'autre part, la pente v_1 de la relation (4.29) augmente légèrement en fonction du rapport E/C indiquant que K_l diminue plus vite en fonction du degré d'hydratation quand le E/C augmente.

La loi empirique (4.29) est indispensable pour réaliser la modélisation des couplages entre hydratation et séchage. Elle permet de prendre en compte l'influence du processus d'hydratation sur la perméabilité à l'eau liquide K_l qui est un des paramètres de transfert principaux servant à la description des transferts hydriques. De plus, la maturation du matériau est représentée directement par une variable judicieuse et pertinente qui est le degré d'hydratation α .

4.5 Conclusion

Le travail de ce chapitre a eu pour but de présenter, tout d'abord, les mécanismes intervenant pendant le séchage des matériaux cimentaires, ainsi qu'un modèle de transfert hydrique multi-phasique. Une modélisation simplifiée a été effectuée où la pression du gaz au sein du matériau est prise comme constante et où le transport darcéen de la vapeur d'eau est négligeable devant son transport diffusif. La perméabilité relative à l'eau liquide est modélisée par le modèle de Mualem qui offre une description correcte du comportement hydrique des matériaux cimentaires

en désorption. Ensuite, afin de mieux décrire la perte de masse d'éprouvettes soumises à une dessiccation depuis un état d'auto-dessiccation, les conditions aux limites portant sur l'humidité relative en surface (de type Dirichlet) ont été remplacées par des conditions portant sur les flux d'eau (de type Neumann).

La confrontation des résultats obtenus par le modèle simplifié avec ceux du modèle complet (multi-phasique) a permis de justifier les hypothèses simplificatrices. Une telle approche simplifiée est satisfaisante pour décrire le séchage et surtout pour pouvoir être couplée avec le modèle d'hydratation développé. Pour des matériaux dont la structuration est stabilisée, la perméabilité à l'eau liquide a été également déterminée par analyse inverse des cinétiques de séchage.

Enfin, la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l a été estimée par des modèles analytiques. L'évolution de K_l en fonction de la maturation du matériau a été comparée aux différentes relations trouvées dans la littérature. Une loi d'évolution de K_l en fonction du degré d'hydratation α du matériau a été proposée pour être introduite dans le modèle décrivant le couplage entre l'hydratation et le séchage.

Troisième partie

Couplages entre hydratation et séchage

Chapitre 5

Campagne expérimentale portant sur les couplages entre hydratation et dessiccation

5.1 Introduction

Les travaux présentés dans les premières parties de ce mémoire ont permis d'étudier séparément les processus d'hydratation et de transferts hydriques dans les matériaux cimentaires. Durant les premiers jours après la mise en œuvre du matériau, l'exposition de la surface à l'environnement conduit à une interaction entre le processus d'hydratation en cours et celui du départ d'eau par séchage. Ce séchage prématuré d'un échantillon conduit inévitablement à un gradient de degré d'hydratation dans celui-ci, ce qui a été identifié expérimentalement par Khelidj *et al.* [97, 98].

Ce chapitre a pour but de présenter une campagne expérimentale mettant en évidence les couplages entre hydratation et dessiccation de matrices cimentaires à base de ciment CEM I pouvant contenir des cendres volantes. Une analyse des cinétiques de perte de masse d'éprouvettes soumises à une dessiccation précoce est proposée. Un deuxième niveau d'analyse fournit des détails sur l'évolution des profils hydriques mesurés par gammadensimétrie. Enfin, des gradients résultant de l'interaction entre l'hydratation et le séchage sont présentés : les profils portant sur le degré d'hydratation sont déterminés par analyse thermogravimétrique, tandis que ceux portant sur la porosité sont mesurés par porosimétrie par intrusion de mercure et par gammadensimétrie.

5.2 Protocole expérimental

Pour l'étude des couplages entre hydratation et dessiccation, on utilise les mêmes formules (pâtes de ciment et mortiers) qui ont été étudiées précédemment (cf. paragraphe 2.2.2).

Les pâtes de ciment (CO, CN et CP) sont fabriquées dans des bouteilles en plastique. Elles sont mises en rotation pendant 24 heures pour éviter tout risque de sédimentation des grains de ciment. Vu le nombre important d'éprouvettes de mortier à fabriquer, on adopte les moules en carton. Le choix des formules rhéologiquement stables des mortiers permet d'éviter la ségrégation. Ceci a été mis en évidence par gammadensimétrie au paragraphe 2.2.2.

5.2.1 Pâtes de ciment

À la fin de la période de conservation des échantillons sous conditions endogènes, les échantillons sont déballés. Les durées de cure endogène sont les suivantes : 1, 2, 4, 9, 16, 30 jours. La partie haute (de forme conique) est sciée sous-alcool (cf. protocole de l'étude du séchage 4.4.1). Le pourtour latéral et le fond des éprouvettes sont couverts de deux couches de papier d'aluminium adhésif afin de laisser une seule surface libre exposée au séchage. Les éprouvettes sont mises au séchage dans une salle de laboratoire où l'humidité relative et la température sont contrôlées : $HR = 50 \pm 5 \%$ et $T = 20 \pm 1^\circ C$. La perte d'eau des éprouvettes est suivie régulièrement par pesée jusqu'à 200 jours de dessiccation. On procède à une détermination des profils de porosité par gammadensimétrie sur certaines formules ciblées pour étudier l'influence de la durée de cure sur la structuration du matériau soumis à une dessiccation précoce (cf. paragraphe 5.7).

Un suivi plus approfondi pour les pâtes de ciment qui sont mises au séchage à l'âge de 24 heures est réalisé. Cette échéance est choisie, d'une part, parce qu'elle correspond à une durée de décoffrage moyenne et, d'autre part, elle permet de mettre en évidence des couplages marqués entre hydratation et séchage dès le jeune âge. Pour chaque formule de pâte de ciment (CO, CN et CP), quatre éprouvettes sont utilisées. Elles sont placées dans la salle de laboratoire équipée du banc de gammadensimétrie. La température et l'humidité relative de cette salle sont suivies régulièrement. Elles varient dans les fourchettes suivantes : $T = 20 \pm 1^\circ C$ et $HR = 50 \pm 5 \%$. Sur les quatre éprouvettes utilisées, une est laissée complètement emballée afin qu'elle continue de s'hydrater sous conditions endogènes. Cette éprouvette joue le rôle d'éprouvette de référence. Les trois autres éprouvettes subissent un séchage unidimensionnel dans la salle de gammadensimétrie :

- l'éprouvette N° 1 est auscultée sur le banc de gammadensimétrie pour observer l'évolution de la teneur en eau en fonction du temps à différentes profondeurs depuis la surface séchante (cf. paragraphe 5.4). Le suivi gammadensimétrique est effectué en continu pendant les premiers jours de séchage, période durant laquelle la cinétique de perte de masse évolue beaucoup. Ensuite, on effectue un suivi par gammadensimétrie une à deux fois par semaine, jusqu'au moment où la carbonatation commence à perturber le matériau près de la surface séchante.
- la perte de masse de l'éprouvette N° 2 est régulièrement suivie par pesée. À la fin de la campagne d'hydratation-séchage, l'éprouvette N° 2 est sciée sous-alcool en tranches de 3 - 5 mm. Les tranches ainsi récupérées subissent directement un prétraitement par cryosublimation. Le but est d'arrêter instantanément les réactions d'hydratation pour effectuer sur chaque tranche une analyse thermogravimétrique (ATG) et une analyse par porosimétrie par intrusion de mercure (cf. paragraphe 5.5).
- l'éprouvette N° 3 est placée dans les mêmes conditions de séchage dans la salle de gammadensimétrie. À la fin de la campagne expérimentale d'hydratation-séchage, le profil de porosité de cette éprouvette est déterminé par gammadensimétrie (voir paragraphe 5.4).

5.2.2 Mortiers avec cendres volantes

Comme pour les pâtes de ciment, les éprouvettes sont emballées à l'issue de la phase de cure humide avec de l'aluminium adhésif à l'exception d'une surface qui est exposée au séchage dans une salle de laboratoire régulée thermiquement et hygrométriquement ($HR = 50 \pm 5 \%$ et $T = 20 \pm 1^\circ C$). Pendant le séchage, la perte en masse Δm est suivie régulièrement par pesée.

5.3 Cinétique de perte de masse

Dans ce paragraphe, on procède à l'analyse des résultats de perte de masse des éprouvettes Δm (g.m², par unité de surface séchant) des pâtes de ciment et des mortiers au cours de leur dessiccation.

5.3.1 Pâtes de ciment

5.3.1.1 Influence du rapport E/C et de la durée de cure

La figure 5.1 présente la perte de masse des pâtes de ciment en fonction de la racine carrée du temps. On observe tout d'abord que la perte de masse des éprouvettes augmente proportionnellement au rapport E/C . Ceci est logiquement expliqué par le fait que plus le E/C est grand, plus la quantité d'eau disponible pour le séchage augmente. De plus, un fort E/C conduit à une microstructure plus poreuse et à des propriétés de transfert plus grossières (perméabilité et coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau), facilitant ainsi le séchage et donc la perte de masse.

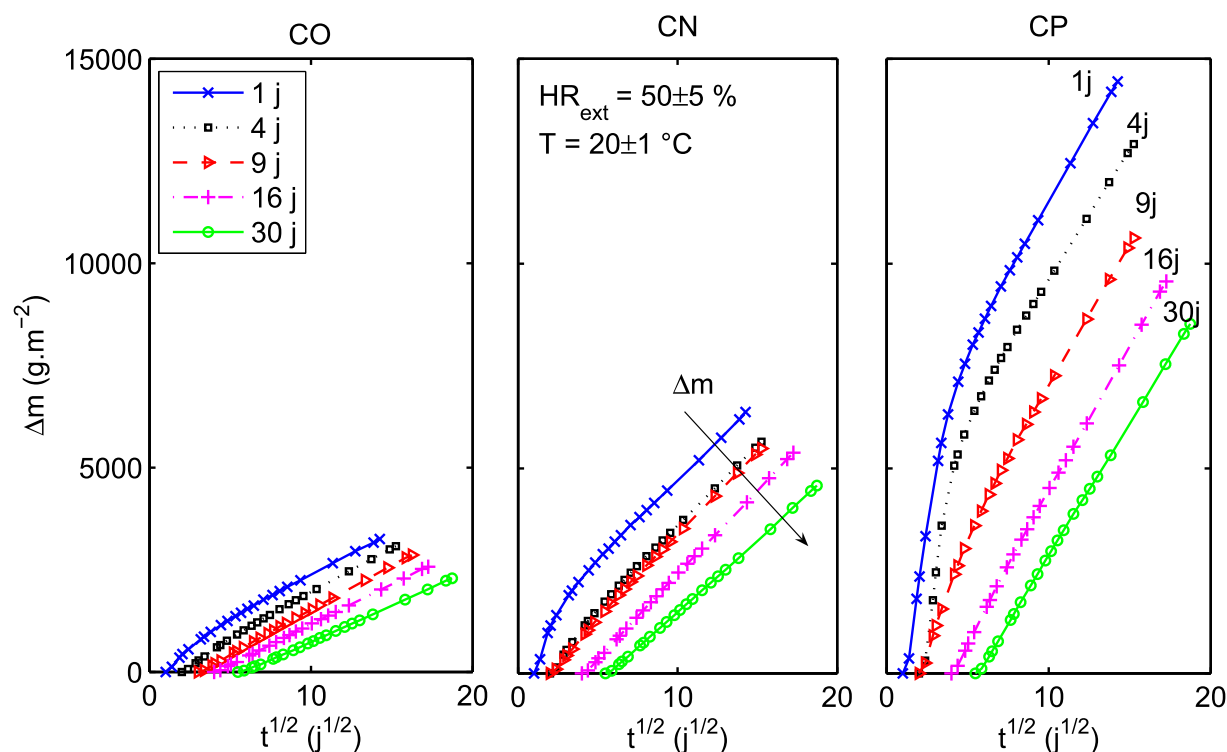


FIG. 5.1 : Cinétiques de perte de masse des pâtes de ciment pour différentes durées de cure.

L'influence de la durée de cure sur la cinétique de perte de masse est à noter. Une durée de cure prolongée réduit considérablement la perte de masse. Après une cure tardive, une quantité plus importante d'eau est consommée par les réactions d'hydratation, ce qui réduit la quantité d'eau disponible pour le séchage. Par ailleurs, quand la durée de cure augmente, la microstructure se densifie. Les propriétés de transfert sont ainsi améliorées, ce qui réduit la perte de masse des éprouvettes.

5.3.1.2 Analyse asymptotique de la perte de masse

Pour une large gamme de matériaux cimentaires, il est possible de démontrer que la cinétique de perte de masse suit une loi en racine carrée du temps au bout d'une durée de séchage suffisamment importante [119, 180]. Le séchage est alors contrôlé par le transport d'eau depuis le cœur du matériau vers la surface. Ce régime correspond à la fois au transport d'eau liquide par advection (l'eau liquide s'évaporant en surface) et au transport de la vapeur d'eau par diffusion à travers la matrice cimentaire (l'évaporation ayant lieu localement dans les pores du matériau). Ce mode de séchage est à associer également à la stabilisation de la condition aux limites au niveau de la surface séchante qui est alors à l'équilibre avec l'extérieur. Pour des durées de séchage courtes, on s'écarte de cette loi en racine carrée du temps, de manière d'autant plus marquée plus que le matériau est proche de la saturation au moment de la mise en séchage et/ou que la microstructure du matériau est grossière (E/C fort et/ou durée de cure insuffisante). Dans ce cas, le séchage est généralement contrôlé dans les premiers temps par l'évaporation d'eau liquide au niveau de la surface comme pour une surface d'eau libre exposée à des conditions de séchage. La surface du matériau reste alors dans un état proche de la saturation grâce à un apport continu d'eau *via* le matériau qui est facilité du fait de propriétés de transfert qui sont médiocres au jeune âge et/ou pour un rapport E/C élevé.

Ainsi, asymptotiquement, il est possible de représenter la perte de masse de la façon suivante :

$$\Delta m = a\sqrt{t} + b \quad (5.1)$$

où

- a est la pente de la droite qui approche asymptotiquement la courbe de perte de masse $\Delta m(\sqrt{t})$. Ce paramètre est lié aux propriétés microstructurales et de transfert (porosité, tortuosité et perméabilité), ainsi qu'à la courbe de pression capillaire. a est également contrôlé par la teneur en eau initiale de l'éprouvette et par l'humidité relative extérieure. Ce paramètre est caractéristique d'un régime de transport d'eau (liquide et vapeur d'eau) à travers le matériau [117].
- b est l'ordonnée à l'origine de la droite-asymptote. L'interprétation du paramètre b est assez délicate. b représente l'écart entre la courbe réelle de perte de masse Δm et une perte de masse évoluant en racine carrée du temps. Cet écart, observé pour des temps courts de séchage, correspond soit au fait que le séchage est régi par l'évaporation au bord de l'échantillon (le transport d'eau liquide et/ou de vapeur d'eau à travers le matériau n'étant pas le phénomène limitant dans ce cas) (cf. Coussot [62]), soit au couplage fort qui peut exister au jeune âge entre l'hydratation et les transferts hydriques. Ce couplage transparaît notamment au travers des évolutions microstructurales qui ont lieu au cours de l'hydratation (affectant la porosité et la perméabilité) et/ou à la consommation d'eau liquide par les réactions chimiques (terme source dans les équations de bilan).

Les paramètres a et b sont systématiquement identifiés sur les cinétiques de séchage, comme l'illustre la figure 5.2 pour la pâte de ciment CN. Les paramètres a et b sont fournis pour toutes les pâtes en fonction de la durée de cure sur les figures 5.3(a) et 5.3(b).

Pour une même pâte de ciment, entre des éprouvettes séchées après 1 jour et après 30 jours de cure, la quantité d'eau libre disponible pour le séchage est très différente, d'autant plus que le

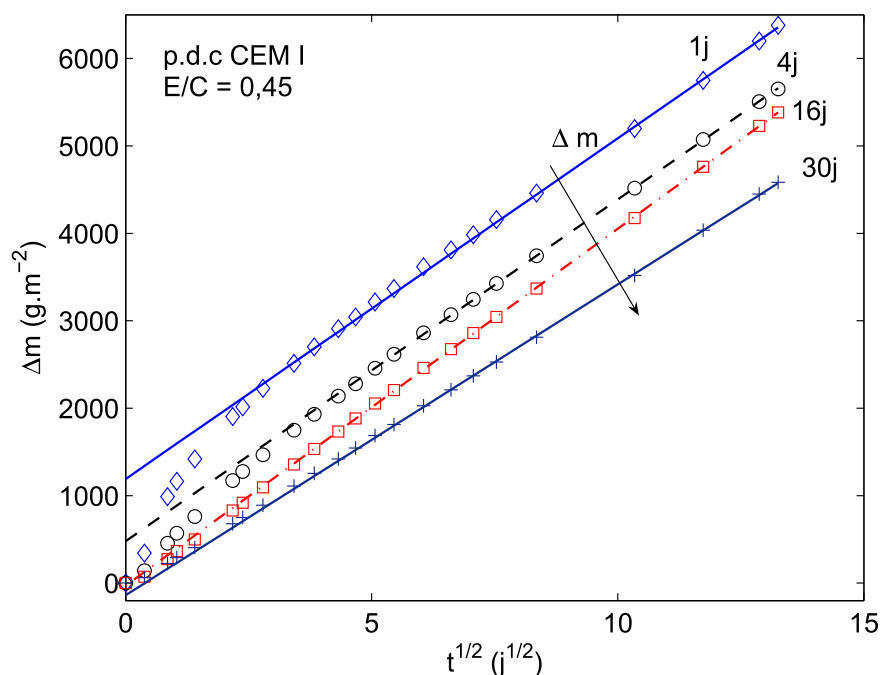


FIG. 5.2 : Détermination des paramètres a et b . Pâte de ciment CN pour différentes durées de cure.

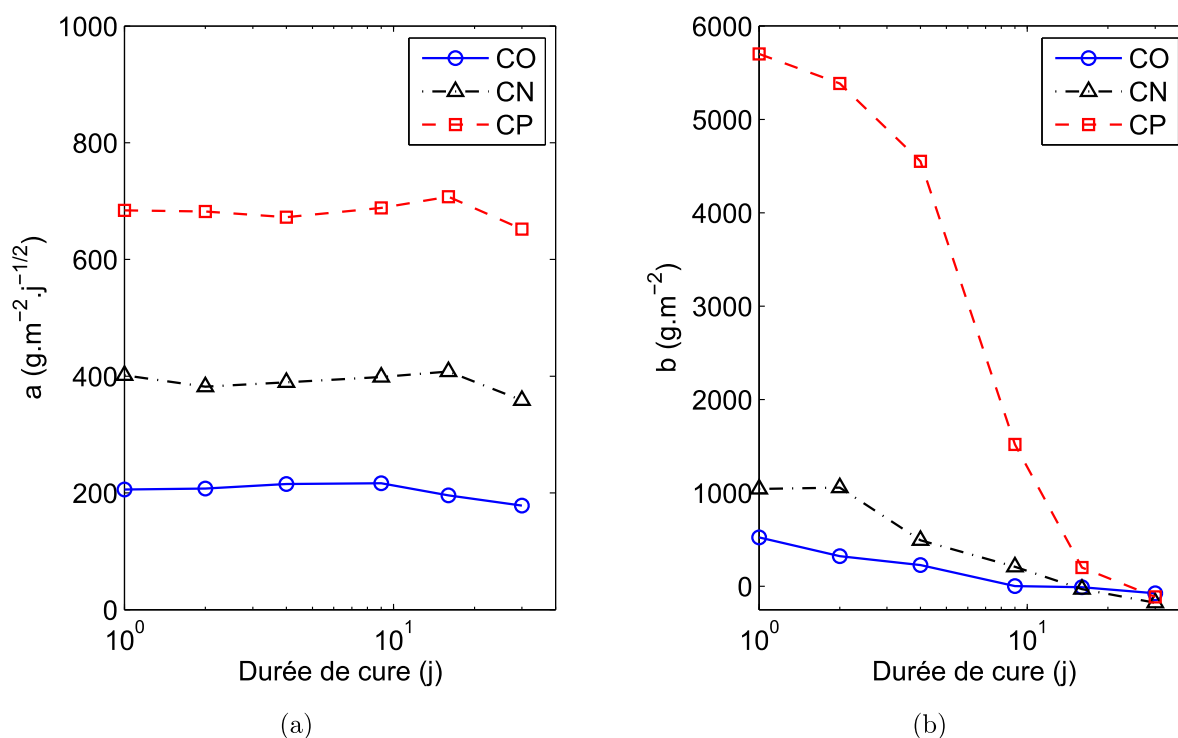


FIG. 5.3 : Variation des paramètres a et b en fonction de la durée de cure. Pâtes de ciment CO, CN et CP.

rapport E/C est faible. Il apparaît que cette quantité d'eau disponible en fonction de la durée de cure joue peu sur le paramètre a pour une même formule de matériau, comme l'indique la figure 5.3(a). Seule une légère diminution du paramètre a est observée dans le cas des pâtes

curées plus de 10 jours. Par contre, il est à remarquer que le paramètre a dépend principalement du rapport E/C : il augmente avec le rapport E/C .

L'influence de la durée d'hydratation sur la perte d'eau se manifeste plus nettement à travers le paramètre b comme l'illustre la figure 5.3(b). Plus le rapport E/C est élevé, plus ce paramètre est important (notamment pour la pâte CP). Quand la durée de cure augmente, b diminue fortement. À partir de 4 - 9 jours de cure, b est nettement réduit et tend vers 0 à partir de 16 jours de conservation endogène. Ceci signifie que pour une durée de cure longue (ou pour un E/C faible, ce qui est équivalent), la microstructure de la matrice cimentaire est suffisamment fine pour que le transport d'eau à travers le matériau devienne le phénomène limitant. De plus, le couplage entre chimie et transport devient très faible puisque la consommation d'eau libre est alors limitée et que la microstructure est stabilisée.

5.3.2 Mortiers avec cendres volantes

Les résultats sur mortiers peuvent être classés en trois catégories : cas sans substitution de cendres volantes au ciment (éprouvettes de référence), cas avec remplacement du ciment et cas avec remplacement du sable par des cendres volantes. Les résultats obtenus sur mortiers sans cendres volantes sont similaires à ceux obtenus sur pâtes de ciment présentés précédemment. À partir d'une analyse des paramètres a et b , on observe l'influence équivalente du rapport E/C et de la durée de cure.

Dans cette partie, on concentre essentiellement notre analyse sur les éprouvettes contenant des cendres volantes. Les facteurs principaux qui influencent la cinétique d'hydratation-séchage sont examinés : le rapport E/C , le taux de remplacement volumique (sable ou ciment) par des cendres volantes et la durée de cure.

5.3.2.1 Influence de la présence des cendres volantes et du taux de remplacement

Les résultats de perte de masse des mortiers avec différents taux de remplacement du ciment et du sable par des cendres volantes sont présentés sur la figure 5.4 pour un rapport E/C de référence égal à 0,4. Pour mettre en évidence l'influence de la formulation du matériau sur la cinétique de perte de masse, on ne présente ici que des résultats obtenus sur des éprouvettes soumises au séchage dès 24 heures de cure endogène.

Quand les cendres volantes remplacent le ciment, on observe une forte augmentation de Δm qui est d'autant plus importante que le taux de remplacement est élevé (cf. figure 5.4). Ceci est expliqué par l'effet dit de dilution. En effet, quand le taux de remplacement du ciment augmente, le mélange contient moins de clinker. Le rapport E/C effectif est alors augmenté. Cet effet de dilution n'est pas compensé par les réactions pouzzolaniques qui ne sont pas activées avant une dizaine de jours. Ainsi, la quantité d'eau consommée par l'hydratation diminue alors que la quantité d'eau disponible pour le séchage augmente. De plus, la microstructure du matériau est très mal structurée quand la durée de cure est courte (cf. paragraphe 2.4.2).

Dans le cas du remplacement du sable par des cendres volantes, il apparaît une très légère augmentation de Δm . Cet écart serait expliqué par la présence des cendres volantes qui pourraient ralentir l'hydratation du ciment au jeune âge. Ce ralentissement (lié aux aluminates contenus dans les cendres volantes) a été reporté par Papadakis [148].

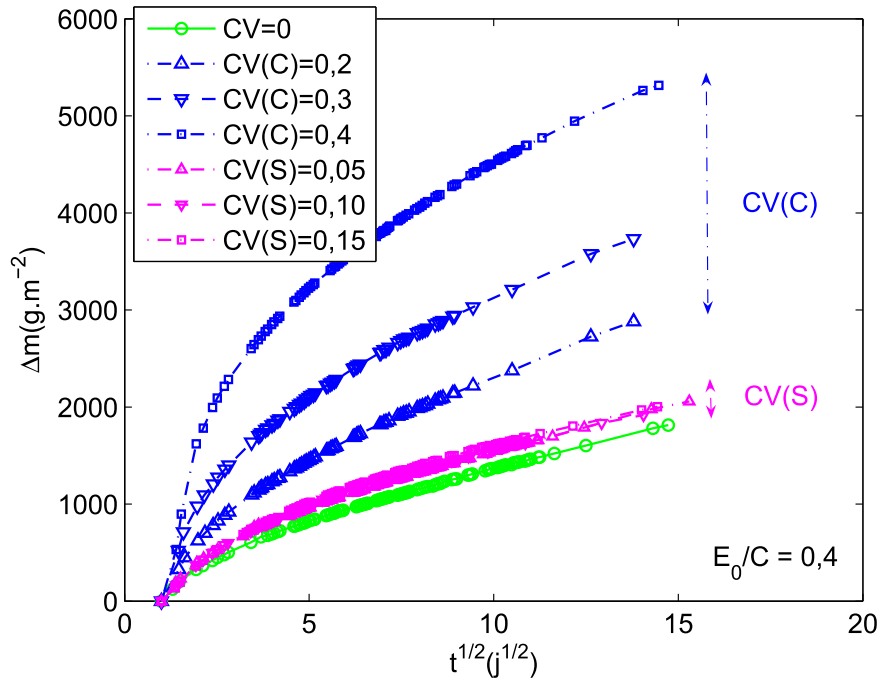


FIG. 5.4 : Cinétiques de perte de masse des mortiers (référence $E/C = 0,4$) exposés au séchage après 24 heures de cure endogène ($HR = 50 \pm 5 \%$ et $T = 20 \pm 1^\circ C$). Différents taux de remplacement du ciment et du sable par des cendres volantes

5.3.2.2 Influence de la durée de cure

On présente sur les figures 5.5(a) et 5.5(b) les pertes de masse lors du séchage des éprouvettes ayant un rapport E/C de référence égal à 0,4 et des taux de remplacement volumique maximaux ($CV(C) = 0,4$ et $CV(S) = 0,15$).

Pour toutes les formules présentées, il est à noter qu'une durée de cure courte (notamment 1 jour) résulte en une perte de masse très élevée par rapport aux éprouvettes curées jusqu'à 56 jours.

Quand le ciment est remplacé par des cendres volantes, cette perte de masse est très accentuée (cf. figure 5.5(a)). L'augmentation de la durée d'hydratation réduit la perte de masse de façon notable. Cependant, en observant la figure 5.5(a), il n'est pas possible d'identifier si l'activité pouzzolanique a permis de suffisamment améliorer la microstructure du matériau afin de compenser la plus forte perméabilité générée par un défaut de clinker. Le fait qu'il y ait une plus grande quantité d'eau effective (due à l'effet de dilution) dans le mélange est aussi un facteur important qui rend l'interprétation des résultats plus difficile. Une analyse plus approfondie de la perte de masse à partir d'une méthode asymptotique, qui sera menée au paragraphe 5.3.2.3, devrait renseigner sur l'effet bénéfique des cendres volantes quand elles sont substituées au ciment.

La figure 5.5(b) présente la comparaison de la perte de masse pour les formules sans cendres volantes et dans le cas du remplacement du sable par des cendres volantes. Comme on l'a vu pour une cure de 24 heures (cf. figure 5.4), l'écart de perte de masse entre les formules avec et

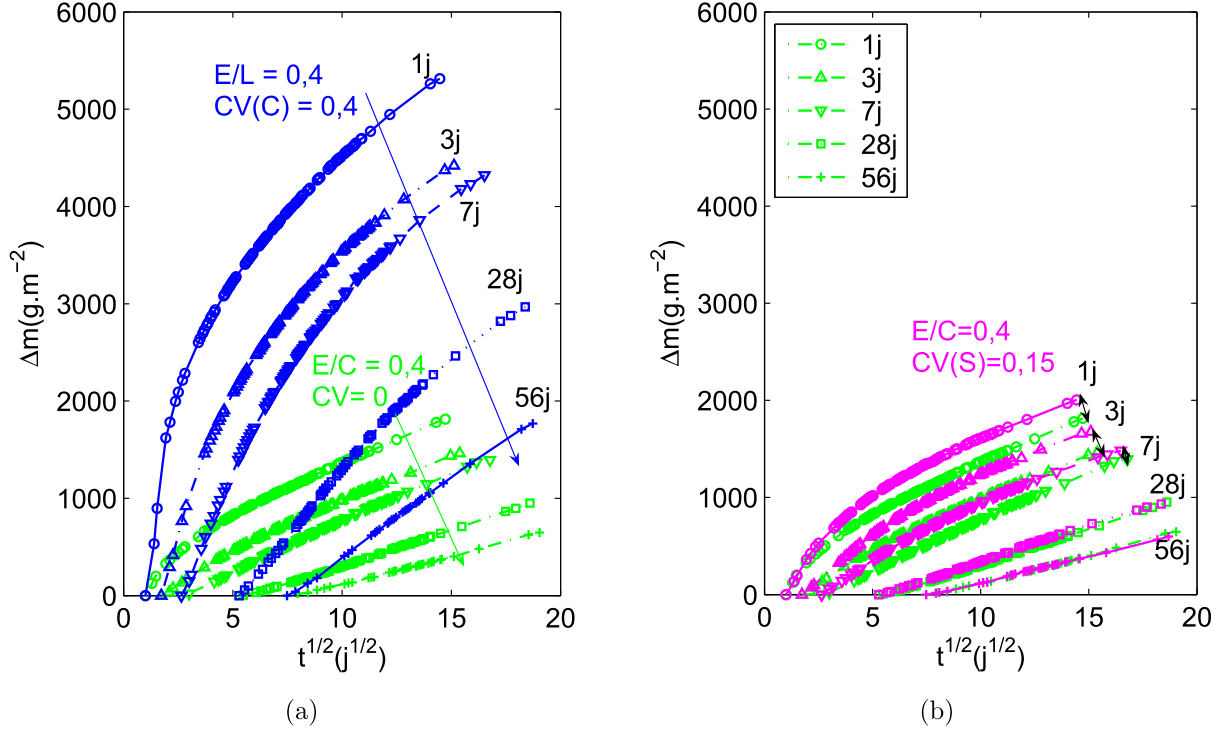


FIG. 5.5 : Cinétiques de perte de masse des mortiers exposés à $HR = 50 \pm 5 \%$ pour différentes durées de cure (E/C de référence 0,4). Remplacement du ciment (a) et du sable (b) par des cendres volantes.

sans cendres volantes est très faible. Cet écart s'annule une fois que l'activité pouzzolanique est activée (à partir de 7 - 28 jours d'hydratation).

5.3.2.3 Analyse asymptotique de la perte de masse

Comme pour les pâtes de ciment, on procède à une analyse asymptotique de la perte de masse des éprouvettes en fonction de la racine carrée du temps. Les figures 5.6(a) et 5.6(b) représentent respectivement l'évolution des paramètres a et b de l'équation (5.1) pour tous les mortiers ayant un rapport E/C de référence égal à 0,4.

On remarque sur la figure 5.6(a) que le remplacement du ciment résulte en un coefficient a plus élevé par rapport au cas non substitué ou au cas de remplacement du sable. Ceci reflète une dégradation des propriétés de transfert si le décoffrage est trop précoce (augmentation de la perméabilité notamment). En outre, plus le taux de substitution est élevé, plus la valeur du coefficient a est grande, ce qui est encore la preuve de l'effet de la dilution liée au remplacement du ciment par les cendres volantes. Pour un même taux de substitution, le paramètre a varie peu en fonction de la durée de cure jusqu'à environ 7 jours. Au delà une décroissance est observée.

Dans le cas du remplacement du sable, le paramètre a varie peu en fonction du taux de remplacement (cf. figure 5.6(a)). Comme dans le cas de la substitution de cendres volantes au ciment, le paramètre a décroît nettement à partir de 7 jours de maturation.

Pour toutes les formules de mortier, la diminution du paramètre a est observée après 7 - 14 jours

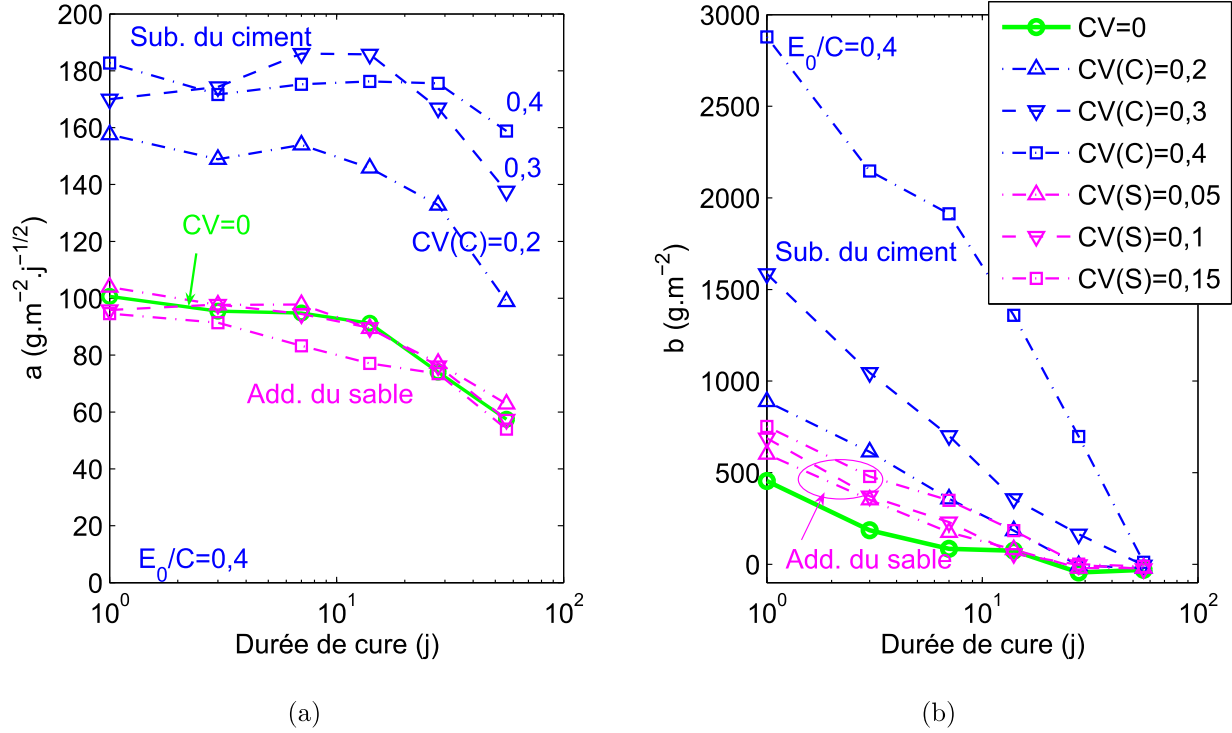


FIG. 5.6 : Variation des coefficients asymptotiques a et b . Mortier sans cendres volantes comparés aux mortiers pour lesquels la cendre volante remplace le ciment ou le sable. Rapport E/C de référence égal à 0,4.

de cure. Cette tendance n'est pas significative dans le cas des pâtes de ciment (cf. figure 5.3(a)). Cette évolution du paramètre a en fonction de la durée de cure dans le cas des mortiers pourrait être liée à la présence des auréoles de transition autour des grains de sables. En effet, lorsque l'hydratation devient suffisamment avancée (au moins après 7 - 10 jours de cure), la porosité grossière des auréoles est comblée par des hydrates plus denses qui améliorent nettement les propriétés de transfert. Ce phénomène est accentué dans le cas des mortiers contenant des cendres volantes puisque le déclenchement de la pouzzolanité entraîne alors une conversion des macrocristaux de portlandite CH (présents en grande quantité au niveau de l'auréole de transition) en un réseau de C-S-H plus denses.

Quand le taux de remplacement du ciment augmente, le rapport E/C du matériau est plus grand. Il est observé que la valeur de b croît (cf. figure 5.6(b)). En effet, après décoffrage, le régime évaporatif intervenant au bord de l'échantillon contrôle d'autant plus le séchage que le E/C est important et, ce faisant, que la quantité d'eau libre disponible est élevée. Le matériau est quasiment saturé à l'issue de la cure et la microstructure est encore trop grossière pour que les phénomènes de transport soient limitants. Étant donné qu'à l'issue de cures courtes les réactions pouzzolaniques ne sont pas activées, ce résultat est en accord avec le phénomène observé dans le cas des pâtes de ciment.

Pour tous les cas de remplacement, le paramètre b a tendance à diminuer en fonction de l'augmentation de la durée de cure, jusqu'à s'annuler pour une durée de cure avoisinant les 14 jours. En effet, lorsque la durée de cure augmente, la quantité d'eau libre diminue et la microstructure

se raffine, ce qui explique que le séchage (au moment du décoffrage) soit de moins en moins contrôlé par un régime évaporatif de surface, et de plus en plus par le transport de l'eau (eau liquide + vapeur d'eau) à travers le matériau.

Pour mettre en évidence l'influence du E/C de référence (0,4 ou 0,5) sur la cinétique de séchage, on reporte sur les figures 5.7(a) et 5.7(b) une comparaison des paramètres a et b , dans le cas de remplacement du sable, pour les deux E/C de référence étudiés. Pour une bonne visibilité, seuls les résultats des éprouvettes sans cendres volantes et celles ayant un taux de remplacement du sable maximal ($CV(S) = 0,15$) sont illustrés.

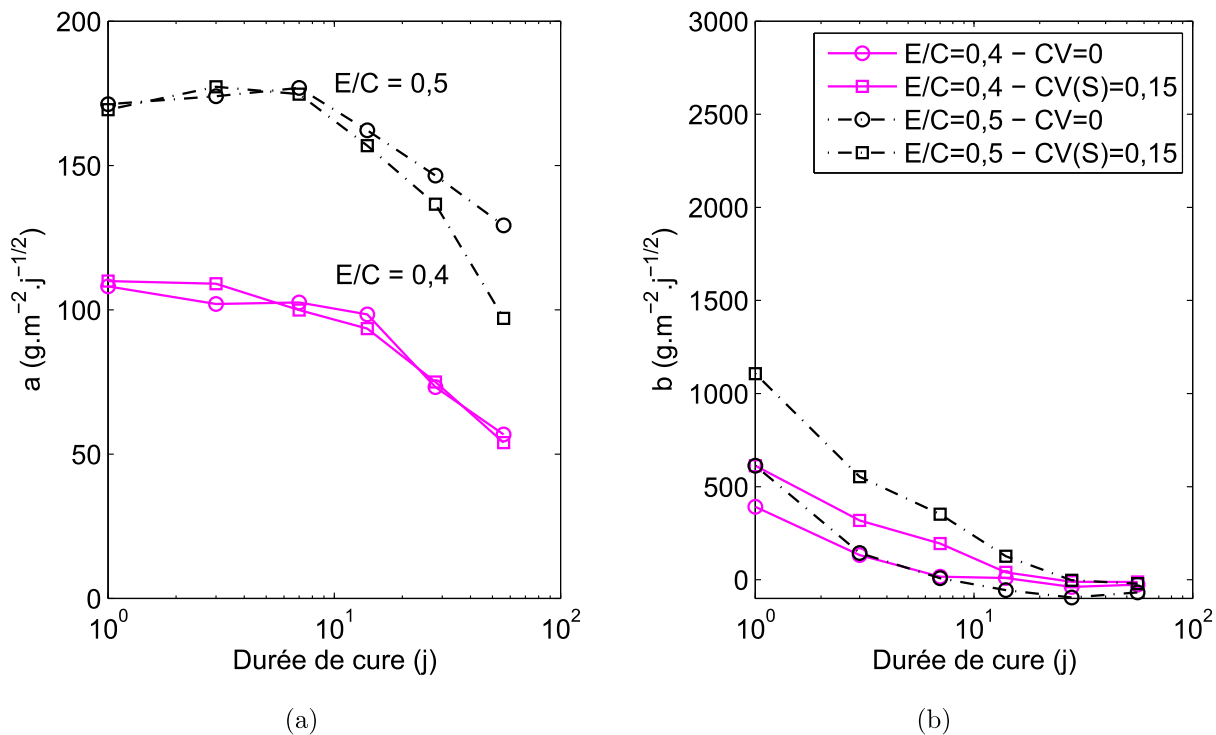


FIG. 5.7 : Variation des coefficients asymptotiques a et b en fonction de la durée de cure. Cas des deux rapports E/C de référence : 0,4 et 0,5.

Il est à noter une forte influence du rapport E/C de référence sur le paramètre a qui est nettement plus élevé dans le cas $E/C = 0,5$. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été observé dans le cas des pâtes de ciment. Dans le cas $E/C = 0,5$, l'inclusion des cendres volantes permet de réduire le paramètre a par rapport au cas non substitué pour une durée de cure suffisamment longue, c'est-à-dire au moins 10 jours, ce qui correspond au déclenchement de l'activité pouzzolanique. Cet effet bénéfique de la présence des cendres volantes n'est pas net pour le cas $E/C = 0,4$ étant donné que l'impact physique des cendres volantes est sans doute masqué par l'hydratation du clinker qui est présent en plus grande quantité.

D'autre part, le coefficient b est d'autant plus élevé que le E/C est fort. A partir de 14 jours de cure, les valeurs du paramètre b sont similaires et proches de 0.

5.4 Suivi de l'évolution des profils hydriques et détermination des profils de porosité par gammadensimétrie

Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre concernent les pâtes de ciment soumises à une dessiccation précoce après 1 jour d'hydratation dans la salle de gammadensimétrie (cf. paragraphe 5.2.1). Un outil performant est utilisé pour suivre l'évolution des profils hydriques des éprouvettes de pâte de ciment au cours de leur dessiccation. Il s'agit de la gammadensimétrie (une méthode d'essai non destructive) qui est couramment utilisée pour contrôler localement la densité des matériaux du génie civil. La méthode permet d'ausculter une éprouvette sans la détruire et de suivre ses gradients de teneur en eau sur toute sa hauteur en fonction de la durée de séchage. On commence par un bref rappel du principe de la méthode de mesure.

5.4.1 Principe de mesure par gammadensimétrie

L'essai de gammadensimétrie est basé sur l'absorption par la matière des rayons gamma émis par une source radioactive de Césium 137. Cette absorption suit la loi de Lambert :

$$N = N_0 \exp(-\mu \rho l) \quad (5.2)$$

où

- N_0 est le nombre de photons incidents dans l'air,
- N le nombre de photons ayant traversé l'éprouvette d'épaisseur l (cm) et de masse volumique ρ (g.m⁻³),
- μ est le coefficient d'absorption massique caractéristique du matériau (cm².g⁻¹).

Connaissant μ et en mesurant N , N_0 et l , il est possible d'obtenir la densité du matériau ρ d'une tranche de l'éprouvette :

$$\rho = -\frac{1}{\mu l} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \quad (5.3)$$

Le coefficient d'absorption massique d'un matériau dépend du coefficient d'absorption massique élémentaire de ses constituants. Dans le cas du béton, le coefficient d'absorption « initial » μ_{ini} est calculé à partir de la formulation de ce dernier.

Dans la suite, on désigne par ρ_{sat} la masse volumique du matériau (à une hauteur donnée) après saturation sous vide et ρ_{sec} sa masse volumique après séchage à 105 °C. ρ représente la masse volumique du matériau à un instant quelconque et pour une profondeur donnée.

La porosité, obtenue par gammadensimétrie, est donnée pour chaque hauteur de mesure par la formule suivante :

$$\phi = \frac{\rho_{sat} - \rho_{sec}}{\rho_E} \quad (5.4)$$

avec ρ_E est la masse volumique de l'eau liquide. L'absorption du rayonnement γ à travers le matériau saturé d'eau se décompose alors comme suit [179] :

$$\ln \left(\frac{N_0^{sat}}{N^{sat}} \right) = [\rho_{sec} \mu_{sec} (1 - \phi) + \rho_E \mu_E \phi] l \quad (5.5)$$

Signalons que l'absorption du rayonnement par l'air est négligée.

L'absorption du rayonnement γ à travers le matériau séché à 105 °C a pour expression :

$$\ln \left(\frac{N_0^{sec}}{N^{sec}} \right) = \rho_{sec} \mu_{sec} (1 - \phi) l \quad (5.6)$$

En regroupant les équations (5.5) et (5.6), on peut déterminer la porosité par gammadensimétrie qui est égale à :

$$\phi = \frac{1}{\rho_E \mu_E l} \ln \left(\frac{N_0^{sat} N^{sec}}{N^{sat} N_0^{sec}} \right) \quad (5.7)$$

À partir des travaux de Villain et Thiery [179, 189], on calcule l'incertitude sur ϕ :

$$u_\phi^2 = 2 \left(\frac{1}{\rho_E \mu_E l} \right)^2 u_{N_0/N}^2 + \left(\frac{\phi}{\mu_E} \right)^2 u_\mu^2 + \left(\frac{\phi}{l} \right)^2 u_{\phi_{int}}^2 \quad (5.8)$$

où

- $u_{N_0/N}$ représente l'incertitude liée au rayonnement aléatoire de la source radioactive. Pour une durée suffisamment longue, le comptage N suit une loi normale de moyenne N et d'écart type $\sqrt{N}$. $u_{N_0/N}$ a pour expression :

$$u_{N_0/N} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N}} \quad (5.9)$$

- u_μ représente l'incertitude sur le coefficient d'absorption. On estime que $u_\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [179].
- $u_{\phi_{int}} = 0,01 \text{ cm}$ est l'incertitude liée au diamètre d'éprouvette [179].

En appliquant l'équation (5.8) à nos mesures de porosité sur nos matériaux, on trouve que u_ϕ est de l'ordre de $\pm 0,3 \%$.

5.4.2 Suivi des profils hydriques du matériau à l'issue du décoffrage

Au cours de la dessiccation précoce des matériaux cimentaires, le taux de saturation en eau liquide S_l à une profondeur donnée évolue. En raison des phénomènes de séchage et de la consommation d'eau par auto-dessiccation, la saturation en eau tend à diminuer. Par contre, la structuration du matériau s'accompagne toujours d'une réduction de la porosité, ce qui peut contribuer à accroître le taux de saturation. Il paraît donc délicat d'interpréter les variations du taux de saturation. Pour analyser les profils hydriques du matériau mis en séchage dès le jeune âge, il est donc préférable d'opter pour un suivi de la teneur en eau volumique (ϕ_l) qui est la concentration volumique d'eau par unité de volume de matériau poreux (cf. paragraphe 4.2.3). Cette teneur en eau volumique est reliée au taux de saturation du matériau par la formule suivante :

$$\phi_l = S_l \phi \quad (5.10)$$

Un exemple du suivi des profils hydriques par gammadensimétrie pendant 200 jours de dessiccation après 24 heures de cure endogène est présenté sur la figure 5.8 dans le cas de la pâte CP. Le premier point de mesure est obtenu à 5 mm du bord de l'éprouvette et la valeur au bord est

déduite par extrapolation linéaire comme l'indique la figure 5.8. On remarque ainsi que, dans le cas de la pâte CP, la teneur en eau au bord est pratiquement stabilisée à partir de 28 jours de dessiccation. La valeur stabilisée au bord correspond à la teneur en eau associée à l'humidité relative imposée à l'extérieur, lorsqu'un état d'équilibre en surface est atteint. Au bout de 200 jours de séchage, il est un accroissement local de la teneur en eau près de la surface exposée. Ce phénomène n'est pas lié à une quelconque humidification du matériau, mais est attribué à la carbonatation atmosphérique qui se traduit par un gain de masse local. Cette carbonatation atmosphérique intervient après une longue durée de dessiccation et reste un phénomène qui n'affecte que la surface du matériau (premier centimètre).

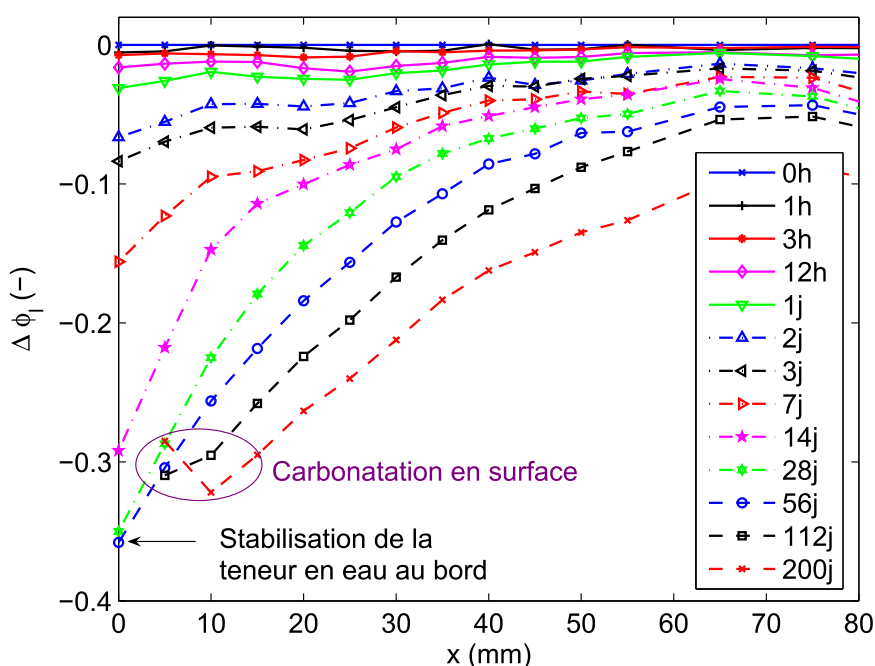


FIG. 5.8 : Suivi par gammadensimétrie pendant 200 jours de l'évolution des profils hydriques. Pâte de ciment CP soumise à une dessiccation précoce après 24 heures de cure endogène.

La figure 5.9 représente l'évolution de la fraction volumique en chaque point de la pâte CP au cours de son séchage (après 24 heures de cure endogène). Il est à noter que l'état hydrique au niveau de la surface du matériau est stabilisé au bout de 28 jours, comme ce qui a été illustré à partir des profils hydriques (cf. figure 5.8).

La perte de masse totale pendant la phase de séchage peut être déterminée par intégration des profils gammadensimétriques de la figure 5.8. Étant donné que la gammadensimétrie ne donne qu'une évaluation locale de la teneur en eau, la perte de masse totale est calculée par la méthode des trapèzes en prenant en compte la valeur extrapolée de la teneur en eau au bord de l'échantillon. Un exemple de calcul de Δm est donné dans le cas de la pâte CP et est comparé avec le suivi par méthode gravimétrique (cf. figure 5.10). On observe une bonne cohérence entre les deux méthodes, ce qui valide l'efficacité de l'auscultation par gammadensimétrie [97]. De plus, cette technique permet de suivre l'état hydrique de l'éprouvette en continu dès la mise au séchage. Ceci permet dans le cas de la pâte CP (fort E/C) de distinguer nettement les deux régimes de séchage en jeu. Dans un premier temps, la cinétique de perte de masse suit celle

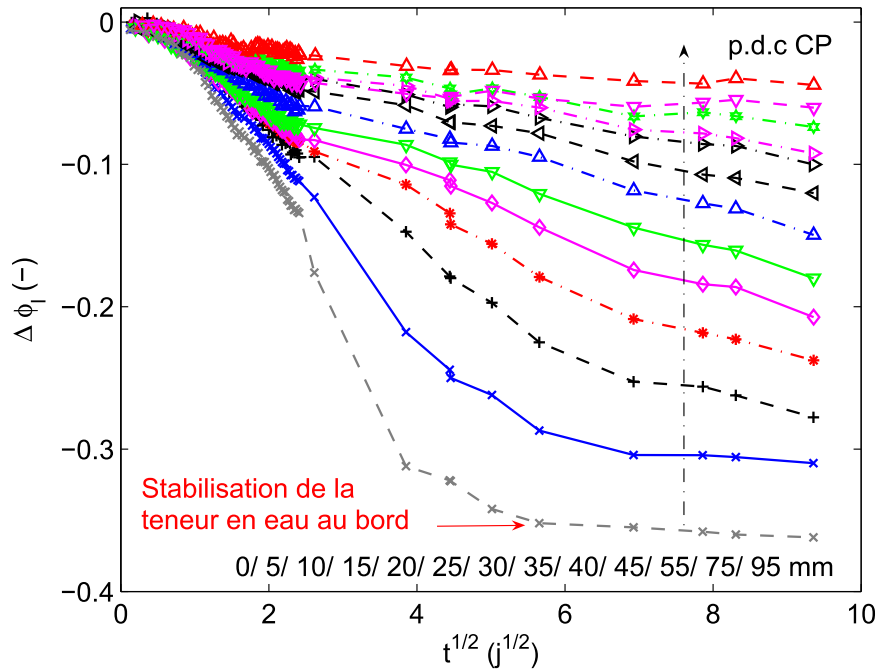


FIG. 5.9 : Évolution de la teneur en eau en chaque point de la pâte de ciment CP, curée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation pendant 200 jours.

de l'évaporation d'une surface d'eau libre (flux évaporatif constant). Dans un second temps, le séchage est régi par les phénomènes de transport au sein du matériau (évolution de Δm en racine carrée du temps). Une phase de transition est à signaler entre ces deux régimes. Remarquons que la transition a lieu autour d'une quinzaine de jours, ce qui est inférieur à la durée nécessaire pour obtenir une stabilisation de la teneur au bord de l'échantillon.

Afin de s'affranchir de tout phénomène de carbonatation, on présente sur la figure 5.11 l'évolution des profils hydriques entre les pâtes CO, CN et CP qui sont soumises au séchage après 24 heures de cure endogène et ce jusqu'à 14 jours de séchage dans la salle de gammadensimétrie. Il est observé que pour les pâtes CO et CN, l'évolution du profil hydrique est très marquée pendant les 3 jours de dessiccation. Ensuite, ces deux pâtes continuent de perdre de l'eau, mais la cinétique est extrêmement ralentie. Les profils apparaissent quasiment stabilisés. Le comportement de CP est très différent puisque, après 14 jours, le profil hydrique évolue encore nettement.

D'autre part, la figure 5.11 montre l'existence d'un front de séchage correspondant à la profondeur maximale influencée par la dessiccation. Après 14 jours de séchage, cette profondeur est de l'ordre de 30 à 40 mm pour les pâtes CO et CN, mais peut affecter toute l'épaisseur de l'éprouvette (80 mm) dans le cas de la pâte CP. Il convient de signaler que l'importance de cette zone d'influence et l'amplitude de la perte associée ne sont pas forcément synonymes d'une dégradation de la microstructure, puisque, à ce stade, aucun renseignement n'est fourni sur les paramètres d'hydratation et de microstructure.

Pour mettre en évidence l'influence de la durée de cure sur les profils hydriques, un suivi supplémentaire par gammadensimétrie a été effectué dans le cas de la pâte CN (mise en séchage après 12 heures d'hydratation). Les profils hydriques de cette pâte sont comparés avec ceux obtenus sur la pâte séchée après 24 heures de cure (cf. figure 5.12). Dans le cas de la pâte séchée

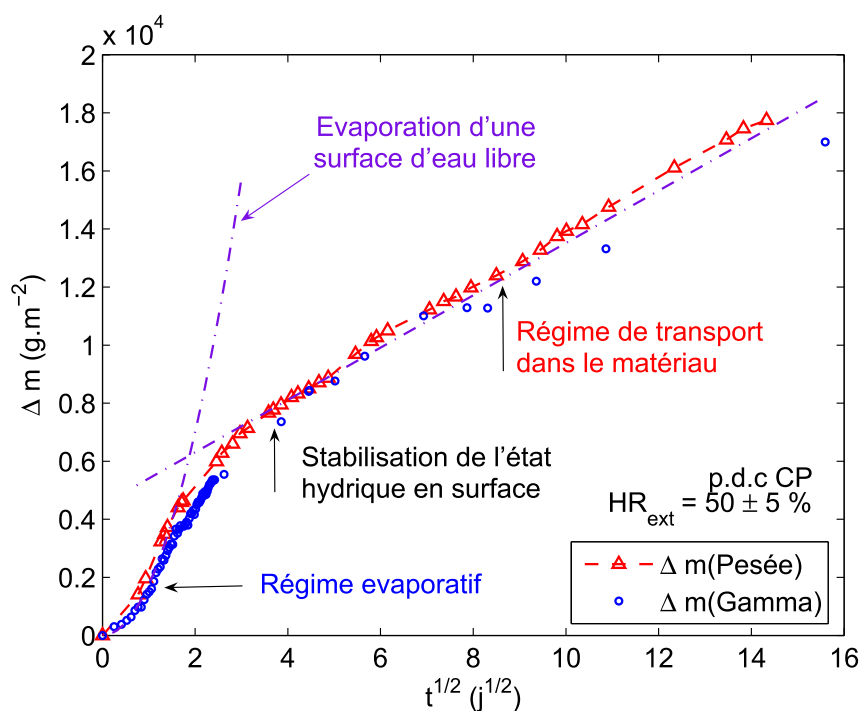


FIG. 5.10 : Comparaison des cinétiques de perte de masse de la pâte de ciment CP. Suivi par gammadensimétrie et par pesée.

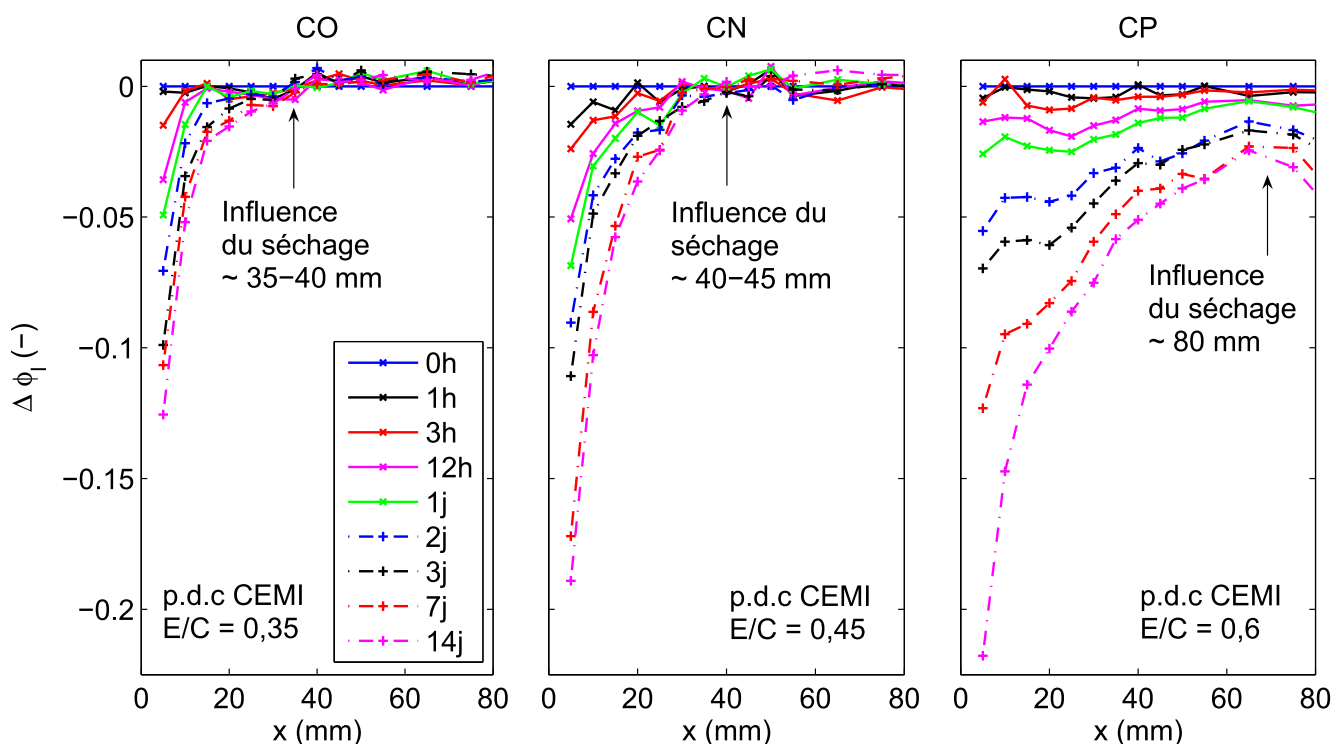


FIG. 5.11 : Suivi par gammadensimétrie les profils hydriques des pâtes de ciment CO, CN et CP soumises à une dessiccation précoce après 24 heures de cure. Étude d'échéances de séchage jusqu'à 14 jours.

après 12 heures de cure, outre une amplitude plus élevée du profil hydrique et une perte en eau plus importante, il est à noter que, après 14 jours de dessiccation, la profondeur du séchage peut atteindre 60 mm, contre 30 - 40 mm dans le cas d'une durée de cure de 24 heures. Ainsi, une

durée de cure doublée permet de réduire drastiquement la zone influencée par la dessiccation précoce.

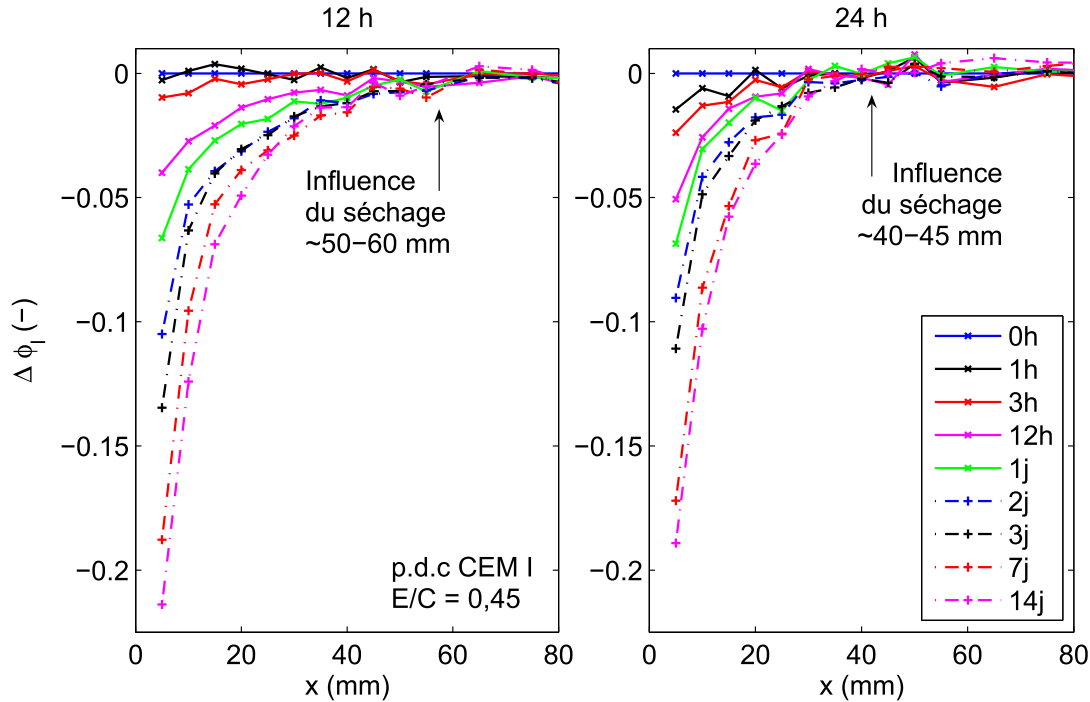


FIG. 5.12 : Suivi par gammadensimétrie les profils hydriques des pâtes de ciment CN soumises à une dessiccation précoce après 12 heures et 24 heures de cure endogène.

5.5 Dosage de la portlandite et détermination des profils du degré d'hydratation par ATG

Dans cette partie, on présente, pour les trois pâtes de ciment étudiées, les profils du degré d'hydratation déterminés par ATG à l'issue de la phase d'exposition à une dessiccation précoce provoquée après 24 heures de cure.

5.5.1 Méthodes de calcul du degré d'hydratation

La figure 5.13 présente les diagrammes de dérivée thermogravimétrique (DTG) correspondant à l'analyse thermique des prélèvements depuis la surface d'une éprouvette de pâte CN après 14 jours de dessiccation. Le degré d'hydratation de chaque tranche est déterminé par deux méthodes, en se basant sur :

1. la quantité d'eau chimiquement liée qui est déterminée par la perte de masse entre 145 °C et 1100 °C,
2. la teneur en portlandite produite par hydratation (cf. paragraphe 2.3.1 sur la mesure du degré d'hydratation par analyse thermique).

Une exposition prolongée des matériaux cimentaires dans l'atmosphère entraîne une carbonatation naturelle observée sur la première tranche T1. Ceci est inévitable, même dans le cas d'un

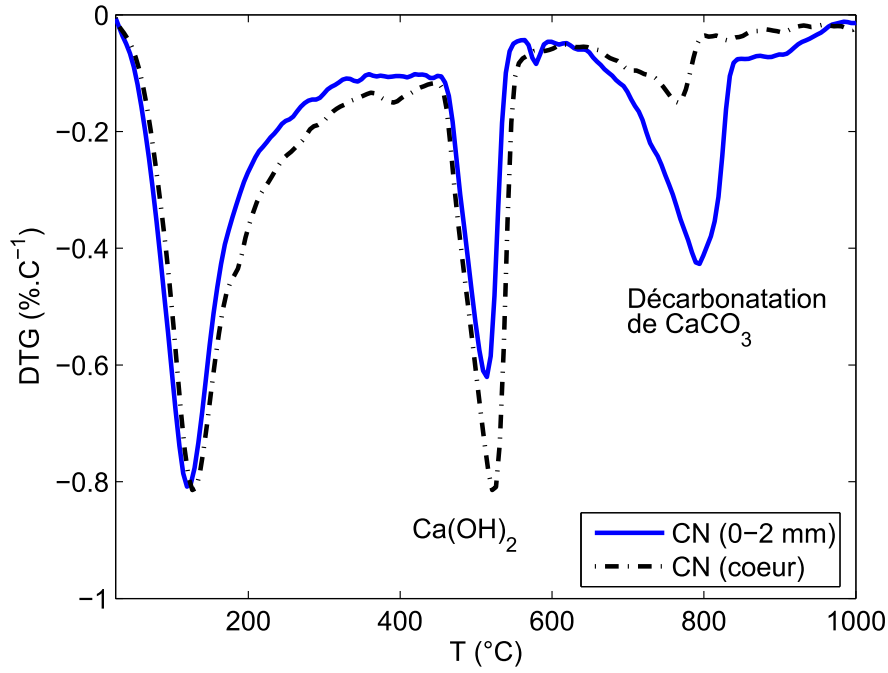
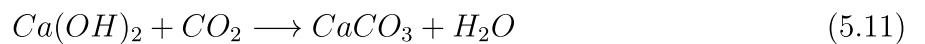


FIG. 5.13 : Diagramme DTG entre la tranche à cœur et celle en surface de la pâte de ciment CN, exposée à une dessiccation précoce pendant 14 jours.

séchage court pendant 14 jours, comme l'illustre la figure 5.13 avec une mise en évidence de la présence de carbonates de calcium qui se décomposent entre 600 °C et 900 °C. Les tranches en profondeur sont quant à elles peu concernées par la carbonatation. Seul le carbonate de calcium du ciment est détectable. Du fait d'un risque de carbonatation en surface, le calcul du degré d'hydratation et des teneurs en hydrates de la première tranche doit prendre en compte la quantité d'hydrates carbonatés (notamment la portlandite et les C-S-H).

La réaction principale de carbonatation de la portlandite s'écrit comme suit [179] :



On remarque dans cette équation (5.11) que la carbonatation relargue une mole d'eau par mole de portlandite ayant réagi. Cette eau est considérée comme de l'eau libre. Elle est soit évaporée lors du séchage, soit sublimée pendant le prétraitement de l'ATG par cryosublimation. Elle n'influence donc pas le calcul.

Afin de corriger les calculs du degré d'hydratation α de la présence de $CaCO_3$ du ciment, on soustrait systématiquement à tous les diagrammes ATG la perte de masse qui est relative au $CaCO_3$ du ciment dans la plage de température 730 - 790°C et qui est relevée sur la tranche à cœur. Après cette correction, les carbonates de calcium quantifiés en surface correspondent donc à la seule carbonatation atmosphérique.

L'équation (5.11) est utilisée pour déterminer la quantité de portlandite qui s'est transformée en $CaCO_3$ par carbonatation dans la tranche T1 en faisant l'hypothèse que le $CaCO_3$ néoformé par carbonatation est totalement issu de la carbonatation de la portlandite. Ceci revient à négliger la carbonatation des C-S-H, ce qui est acceptable dans le sens où la carbonatation est gouvernée dans les premiers stades de la réaction par la consommation de $Ca(OH)_2$ [179, 190, 181].

5.5.2 Profils du degré d'hydratation

Le profil du degré d'hydratation de la pâte CO après 200 jours de dessiccation précoce est présenté sur la figure 5.14. La première observation porte sur une bonne cohérence entre le degré d'hydratation déterminé par les deux méthodes, d'une part celle basée sur la mesure de la quantité d'eau chimiquement liée et, d'autre part, celle portant sur la quantité de CH produite (après une correction de la carbonatation atmosphérique pour la première tranche).

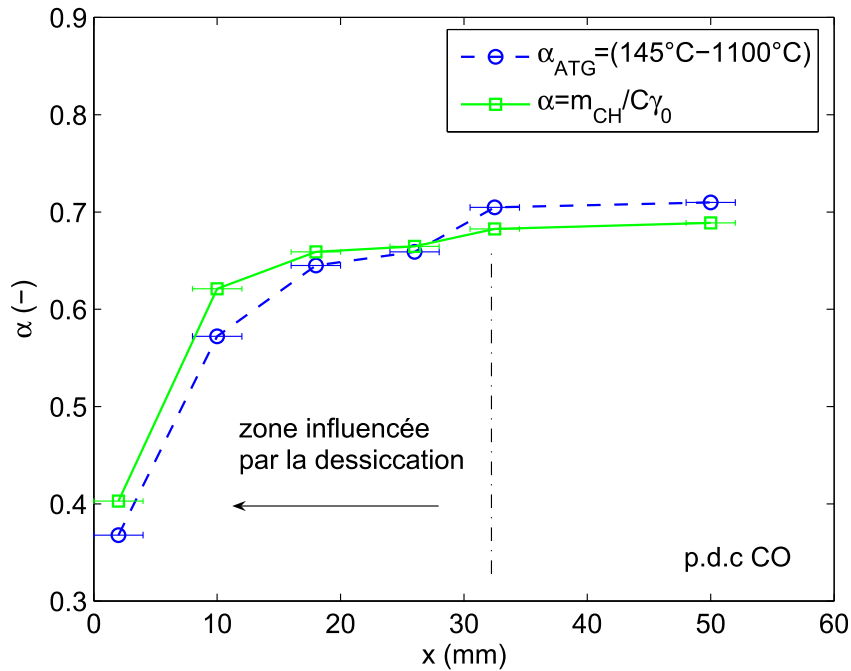


FIG. 5.14 : Profil du degré d'hydratation de la pâte CO obtenu après 24 heures de cure et 200 jours de dessiccation précoce. Détermination à partir de deux méthodes (ATG) : quantification de l'eau chimiquement liée et mesure de la teneur en CH.

Après 200 jours de dessiccation précoce, la tranche au cœur présente un degré d'hydratation de l'ordre de 0,70, correspondant au degré d'hydratation de la même pâte conservée sous conditions endogènes pendant 200 jours (cf. figure 2.5). On remarque aussi une baisse du degré d'hydratation très prononcée vers la surface. Par exemple, le degré d'hydratation de la tranche T1 en surface est de l'ordre de 0,40, ce qui est équivalent au degré d'hydratation de cette même pâte après 1 jour de cure endogène. Ainsi, il est possible de conclure que dans le cas de la pâte CO, soumise au séchage après 1 jour de cure, l'hydratation des couches en surface (jusqu'à 20 mm de profondeur) est fortement freinée. On enregistre quasiment un arrêt de la maturation de la première couche (jusqu'à 5 mm de profondeur).

De même, il est possible d'observer des gradients d'hydratation dans le cas de la pâte CN après 14 jours de dessiccation précoce (figure 5.15) et de CP après 28 jours (figure 5.16). La comparaison entre les trois formules renseigne sur l'influence du rapport E/C . Plus le rapport E/C augmente, plus l'influence de la dessiccation précoce sur le profil d'hydratation atteint une profondeur importante. Ceci est en accord avec ce qui a été observé par gammadensimétrie (cf. figure 5.11) en ce qui concerne les profils hydriques. En effet, plus le E/C est grand, plus la

microstructure du matériau est poreuse, et plus le transfert est accentué et affecte l'hydratation du matériau en profondeur.

Cependant, quand le E/C augmente, l'écart du degré d'hydratation entre le cœur et la surface est atténué. En effet, pour un E/C plus fort (surtout pour la pâte CP) la quantité d'eau libre dans l'éprouvette reste importante. Une grande réserve d'eau libre permet d'atténuer l'influence de la perte d'eau due au séchage sur la maturation du matériau.

Ce constat confirme que l'on doit porter une attention particulière à la cure des matériaux de faible E/C . Bien que ces matériaux offrent une possibilité de décoffrage rapide tout en satisfaisant les critères de résistance, l'hydratation de la zone en surface n'est jamais achevée. Ceci risque de détériorer les propriétés de transfert et de dégrader la durabilité du matériau.

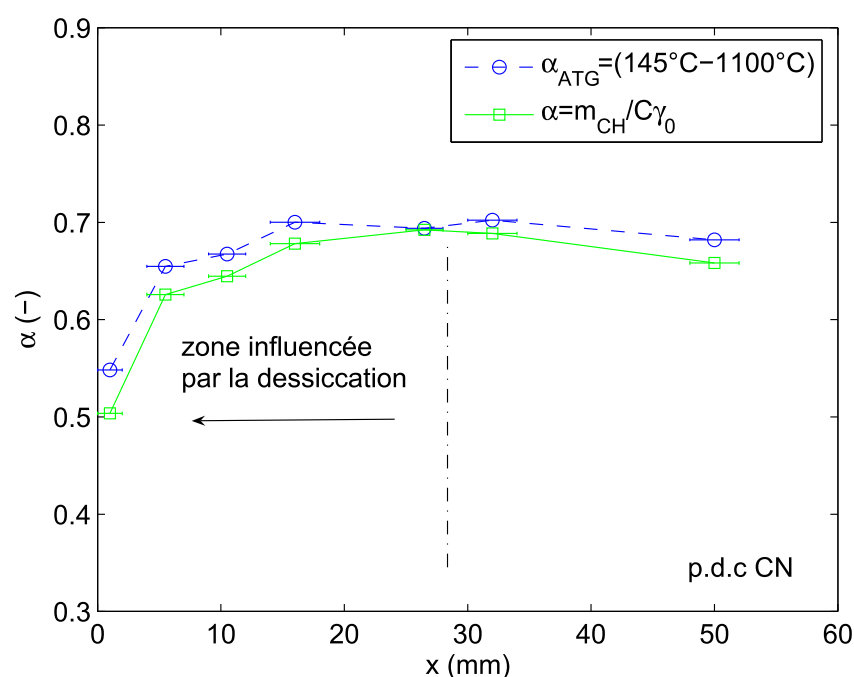


FIG. 5.15 : Profil du degré d'hydratation de la pâte CN obtenu après 24 heures de cure et 14 jours de dessiccation précoce.

5.6 Profils de porosité

5.6.1 Éprouvettes soumises à une dessiccation après différentes durées de cure

On procède à une détermination des profils de porosités par gammadensimétrie sur certaines formules de pâtes de ciment exposées à une phase de séchage après cure.

La figure 5.17 présente les profils de porosité des pâtes CO, CN et CP curées pendant 1 ou 30 jours et soumises à une dessiccation pendant 200 jours. Le profil de porosité obtenu pour une cure de 30 jours est censé représenter un matériau mature. Une première remarque porte sur une chute de porosité qui est systématiquement observée sur près de la surface. Ceci est expliqué

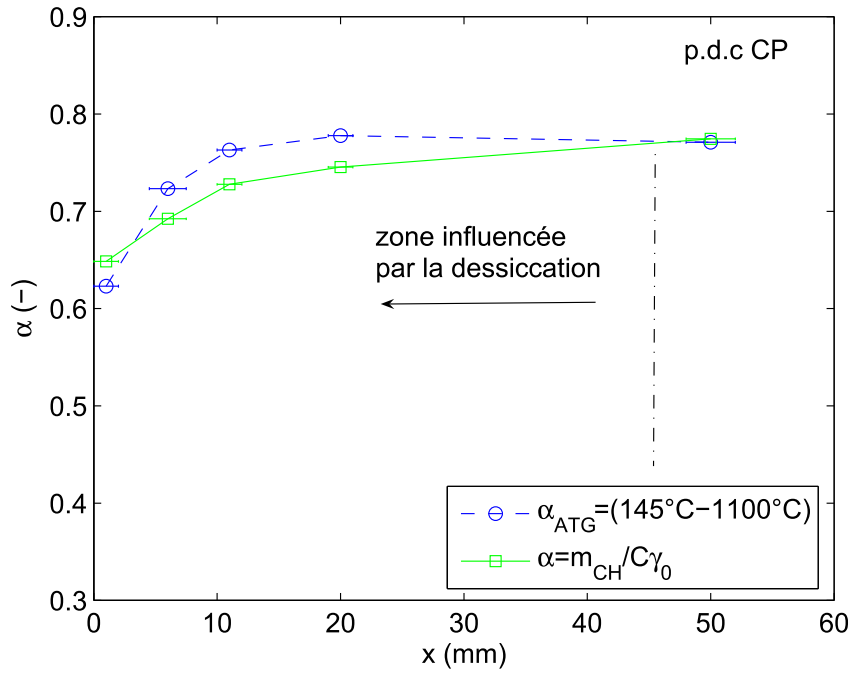


FIG. 5.16 : Profil du degré d'hydratation de la pâte CP obtenu après 24 heures de cure et 28 jours de dessiccation précoce.

par le colmatage des pores dû à la formation de carbonates de calcium par carbonatation atmosphérique [179]. Notons aussi la présence de bulles d'air créées pendant la fabrication des éprouvettes (cas de CP).

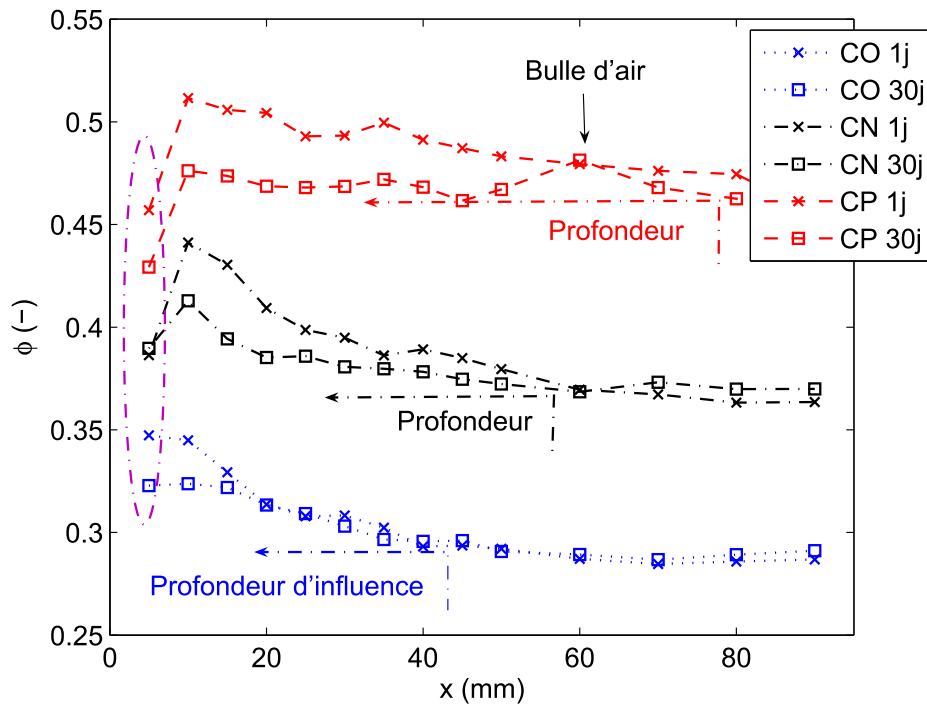


FIG. 5.17 : Profils de porosité des pâtes CO, CN et CP, curées pendant 1 jour ou 30 jours et mises au séchage pendant 200 jours.

Concernant les profils de porosité des pâtes curées pendant 24 heures avant d'être soumises à la dessiccation précoce, on observe un fort gradient de porosité près de la surface. Par rapport à la porosité observée au cœur de l'éprouvette, l'amplitude de ce gradient semble augmenter quand le E/C diminue. Ce gradient est très net dans le cas des pâtes CO et CN, mais est atténué dans le cas de la pâte CP. Le rapport E/C élevé de cette pâte explique le fait que, bien qu'elle puisse perdre beaucoup d'eau pendant le séchage, la quantité d'eau restante est toujours suffisante pour permettre une maturation raisonnable. Par contre, pour une même durée de cure de 24 heures, le gradient de porosité atteint une profondeur plus importante quand le E/C augmente. À titre d'exemple, cette profondeur est de l'ordre de 40 mm pour la pâte CO, 60 mm pour la pâte CN et 80 mm pour la pâte CP. Cette tendance est cohérente avec les profils obtenus par ATG. La zone influencée par la dessiccation se trouve plus en profondeur dans le cas des formules à fort E/C ce qui est lié à une microstructure plus grossière qui accentue l'influence du séchage en profondeur.

Contrairement à ce qui pouvait être attendu, les profils de porosité pour les éprouvettes soumises à une dessiccation précoce pendant 200 jours après une cure de 30 jours montrent tout de même des gradients de porosité. Précisons que ces gradients ne sont pas attribuables à une éventuelle sédimentation de la phase cimentaire car les pâtes ont été fabriquées dans des moules tournants. La dessiccation précoce a donc une influence non négligeable sur les profils de porosité en dépit d'un état d'hydratation quasiment stabilisé. Ce gradient de porosité n'est réellement observé que dans le cas des pâtes CO et CN, tandis que le profil de porosité de la pâte CP est quasiment homogène.

Enfin, si l'on compare la porosité au cœur d'une même formule de pâte de ciment entre l'éprouvette soumise au séchage après 1 jour et celle séchée après 30 jours de cure, on constate que les valeurs de porosité dans cette zone (n'ayant pas subi l'influence de la dessiccation précoce) sont très proches. Ceci confirme que la dessiccation du matériau est responsable du gradient de porosité qui est généré après une cure endogène longue de 30 jours. Ce résultat montre également la bonne reproductibilité de la mesure de porosité par gammadensimétrie.

5.6.2 Comparaison entre les profils déterminés par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure

Dans ce paragraphe, on présente les profils de porosité des éprouvettes soumises à une dessiccation précoce dès 24 heures de cure endogène et pour différentes durées d'exposition au séchage. Ces profils sont déterminés par gammadensimétrie et sont comparés avec ceux obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure pratiquée sur des tranches sciées (voir le protocole d'essai décrit au paragraphe 5.2.1). Les résultats sont présentés pour les pâtes CO, CN et CP sur les figures 5.18, 5.19 et 5.20.

Rappelons que les profils déterminés par gammadensimétrie correspondent, comme pour la porosité totale accessible à l'eau, à des écarts de masse (masse volumique) entre un état saturé et un état séché à 105°C. Ainsi, comme l'on pouvait s'y attendre, les profils de porosité déterminés par gammadensimétrie donnent systématiquement une porosité plus élevée que celle obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure. L'écart obtenu pour chaque profondeur correspond à la différence de volume accessible par ces deux techniques.

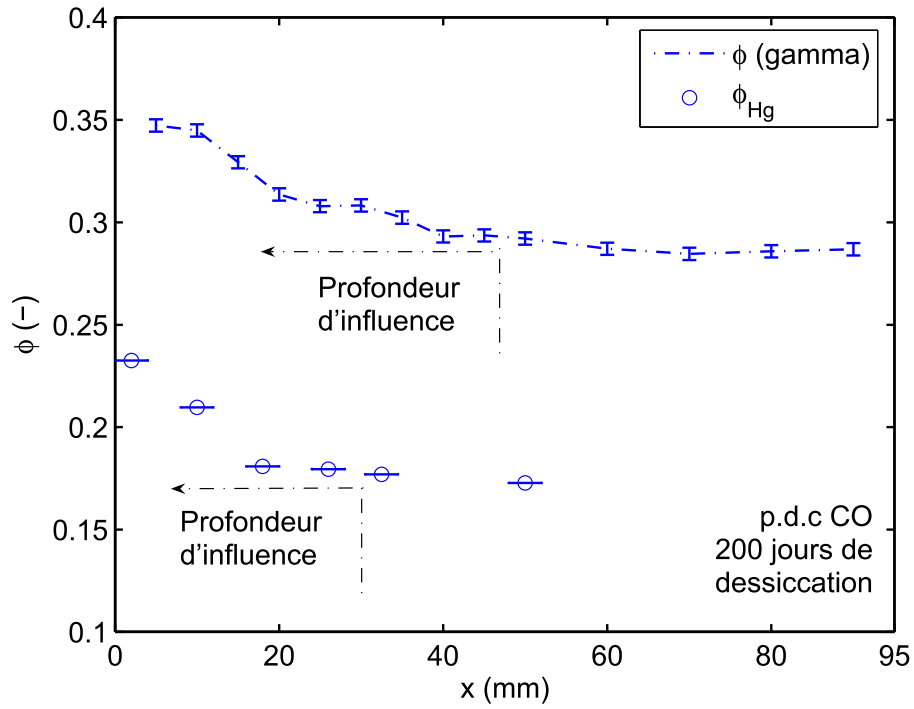


FIG. 5.18 : Profil de porosité de la pâte CO, obtenu après 24 heures de cure et 200 jours de dessiccation précoce (détermination par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure).

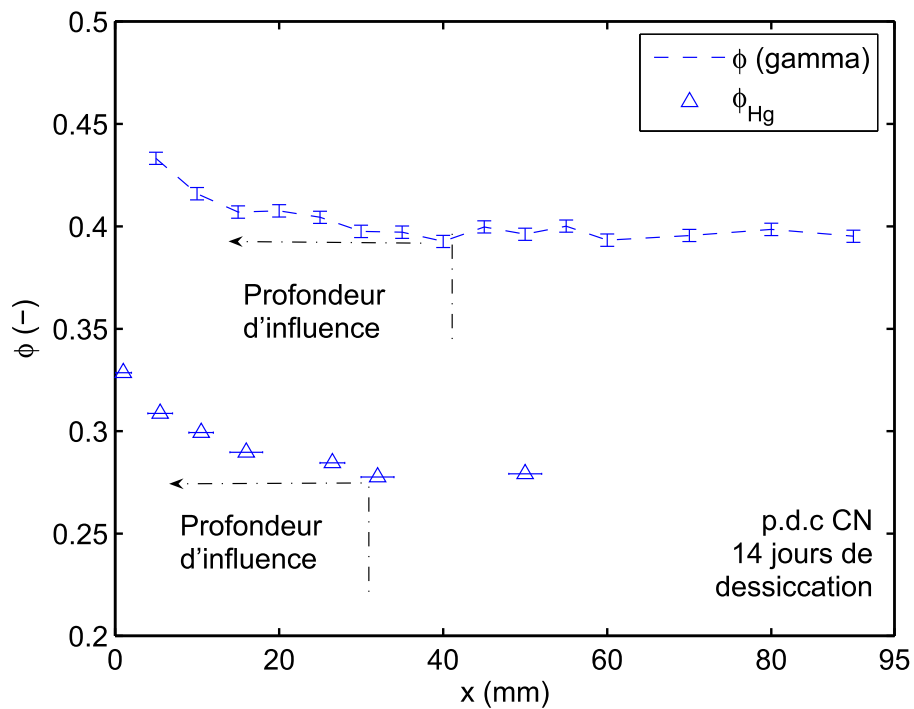


FIG. 5.19 : Profils de porosité de la pâte CN, obtenus après 24 heures de cure et 14 jours de dessiccation précoce (détermination par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure).

Il est observé pour les trois pâtes de ciment que le profil obtenu par porosimétrie par intrusion de mercure donne une profondeur d'influence du séchage à travers le matériau plus faible que celle déterminée par gammadensimétrie.

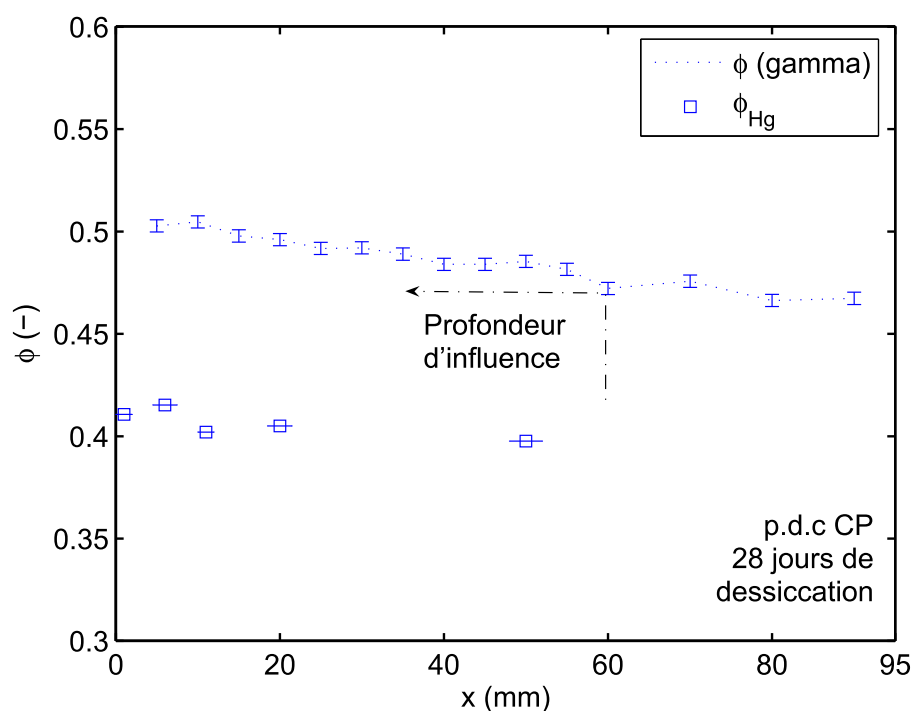


FIG. 5.20 : Profils de porosité de la pâte CP, obtenus après 24 heures de cure et 28 jours de dessiccation précoce (détermination par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure).

Dans le cas de la pâte CO, soumise à une dessiccation précoce pendant 200 jours, le profil de porosité déterminé par porosimétrie par intrusion mercure donne une profondeur d'influence du séchage de l'ordre de 30 mm, tandis que, avec la gammadensimétrie, il est observable que le gradient de porosité atteint une profondeur de 45 mm. En effet, la porosimétrie par intrusion de mercure ne renseigne qu'une plage restreinte de porosité (entre 1,8 nm et 60 μ m, cf. paragraphe 2.3.2). Cette technique est donc moins sensible aux changements de microstructure dus à la dessiccation précoce. La zone en profondeur, qui présente un gradient de porosité par gammadensimétrie et non par porosimétrie par intrusion de mercure, est affectée par la dessiccation précoce très tardivement et a donc connu une phase d'hydratation sous conditions endogènes relativement longue qui a permis un développement très avancé de la structuration du matériau. Ainsi, la dessiccation précoce freine dans cette zone le développement des C-S-H de haute densité dont la porosité est détectable par gammadensimétrie, et non par porosimétrie par intrusion de mercure.

En observant les profils de porosité obtenus pour la pâte CP (cf. figure 5.20), exposée pendant 28 jours à une dessiccation précoce, un gradient de porosité atteignant 60 mm de profondeur est détecté par gammadensimétrie alors que le profil obtenu par porosimétrie au mercure est pratiquement homogène. D'une part, la porosité de la pâte CP est nettement moins influencée, comme attendu, par une dessiccation précoce (cf. paragraphe 5.6.1) que les pâtes CN et CO. D'autre part, contrairement à l'analyse précédente menée pour la pâte CO exposée pendant 200 jours au séchage, on peut conclure qu'une dessiccation précoce menée sur CP pendant 28 jours influence une plage poreuse non détectable par porosimétrie au mercure que l'on présume correspondre à des pores capillaires grossiers (de taille supérieure à 60 μ m) puisque cette pâte, du fait de son fort rapport E/C , possède une microstructure essentiellement basée sur la porosité

capillaire développée par les C-S-H externes et les macropores et non par les C-S-H internes (cf. paragraphe 3.4.3.4).

Les résultats portant sur les profils de la distribution poreuse du paragraphe suivante devront nous renseigner davantage sur l'influence de la dessiccation précoce sur chaque plage de pores en fonction de la profondeur du séchage.

5.7 Profils de distribution poreuse sur pâtes de ciment

Sur la figure 5.21(a), il est à noter l'évolution de la distribution poreuse depuis la surface d'une pâte de ciment CO exposée à une dessiccation précoce pendant 200 jours. Pour la tranche prélevée au cœur, le mode poreux associé aux grands capillaires (autour de 100 nm) est quasiment absent alors que, au niveau de la surface séchante, ce mode poreux persiste. Ceci montre que, à l'issue de la dessiccation précoce, non seulement une porosité plus grande est enregistrée dans la zone affectée par le séchage, mais également une microstructure plus grossière. Notons tout de même que, en raison de la carbonatation de la première tranche de surface observée par gammadensimétrie et par ATG (jusqu'à 4 mm de profondeur), une réduction de l'amplitude du premier mode poreux est possible du fait du colmatage de pores.

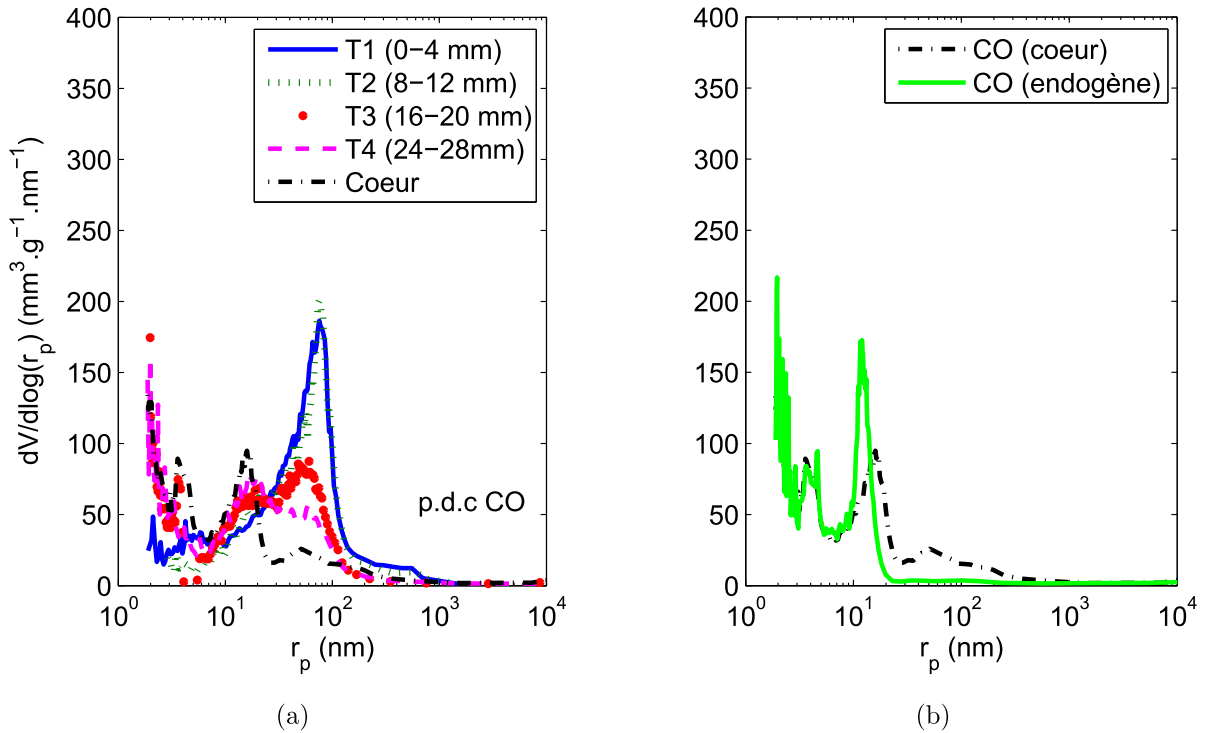


FIG. 5.21 : Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment CO curée pendant 24 heures et soumises à une dessiccation précoce pendant 200 jours (a). Comparaison avec une éprouvette hydratée sous conditions endogène du même âge (b).

Une dessiccation précoce sur la pâte CO entraîne donc une dégradation de la microstructure au niveau de la surface séchante. Cette influence est observable jusqu'à 30 mm de profondeur ce qui correspond à la localisation du front de porosité détecté par intrusion de mercure (cf.

5.18) et du front de degré d'hydratation (ATG, cf. 5.14). Enfin, la figure 5.21(b) présente une comparaison de la distribution poreuse entre la tranche au cœur prélevée sur la pâte CO et celle de la même formule conservée sous conditions endogènes. Les distributions poreuses sont similaires, indiquant que la tranche du cœur n'est pas perturbée par le séchage du matériau et est représentative d'un état de conservation endogène.

Sur la figure 5.22(a) correspondant aux distributions poreuses obtenues pour la pâte CN, les mêmes observations sont possibles par rapport au cas de la pâte CO, mais pour une durée d'exposition au séchage plus courte. L'exposition de la pâte CN au séchage, pendant seulement 14 jours, suffit pour mettre en évidence l'effet très négatif de la dessiccation précoce sur la microstructure du matériau au niveau de la surface séchante. De plus, pour mettre en évidence l'influence de la dessiccation sur la structuration de la pâte CN, on présente sur la figure 5.22(b) la répartition volumique des modes poreux depuis la surface séchante. Il est à remarquer que le mode poreux capillaire est très prononcé dans les deux premières tranches T1 et T2. À partir de la tranche T4, la porosité, ainsi que les modes poreux du matériaux, sont similaires à ceux obtenus pour la tranche à cœur. Notons que la gamme des pores de taille supérieure à 50 nm est surtout affectée par la dessiccation prématurée, au même titre que les changements observés sur la distribution poreuse au cours de l'hydratation sous conditions endogènes (cf. paragraphe 2.3.2).

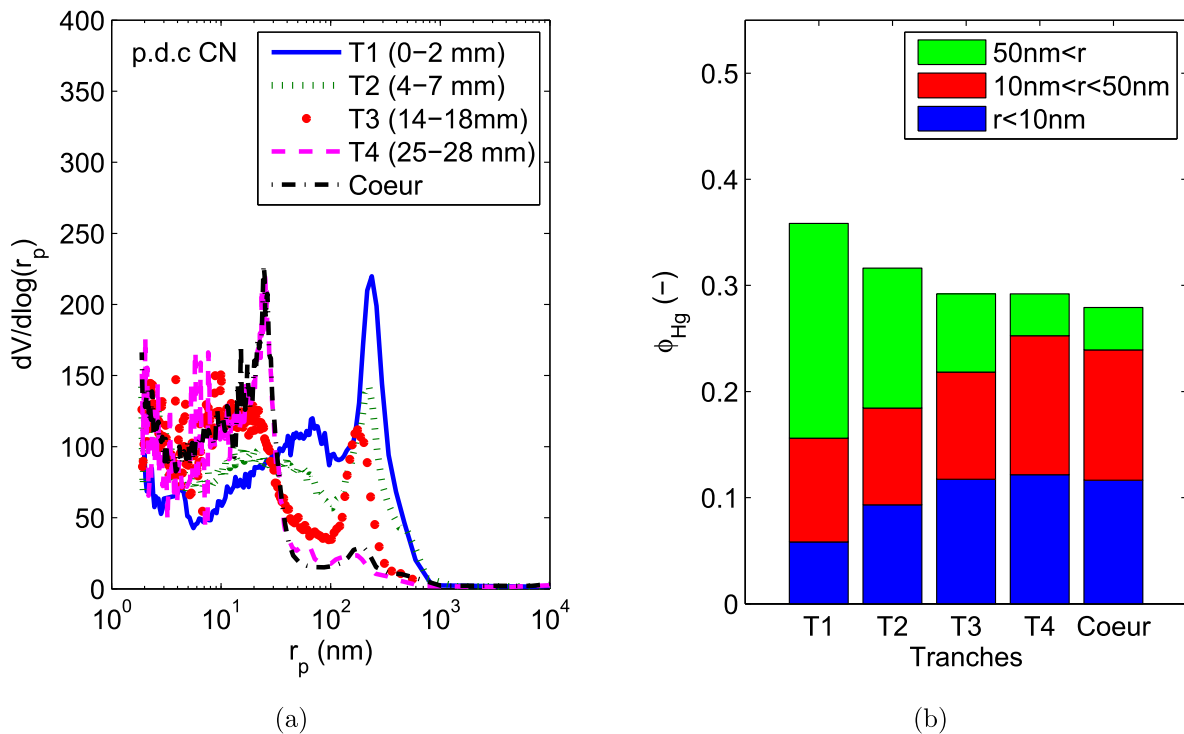


FIG. 5.22 : Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment CN curée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation précoce pendant 14 jours (a). Evolution des modes poreux en fonction de la profondeur des tranches (b).

Enfin, concernant la pâte CP de fort rapport E/C , il est remarquable sur la figure 5.23(a) que la distribution poreuse, ainsi que la répartition volumique des modes poreux, ne sont pas

affectées par le séchage précoce de manière marquée, à part la répartition des pores grossiers de plus de 50 nm représentés par un model poral autour de 0,5 - 1 μm dont la localisation n'évolue pas. Ceci confirme la conclusion déjà annoncée sur l'influence des couplages entre hydratation et séchage dans le cas d'un E/C élevé : la perte de masse atteint une profondeur importante, mais la dessiccation n'influence pas réellement la structuration du matériau.

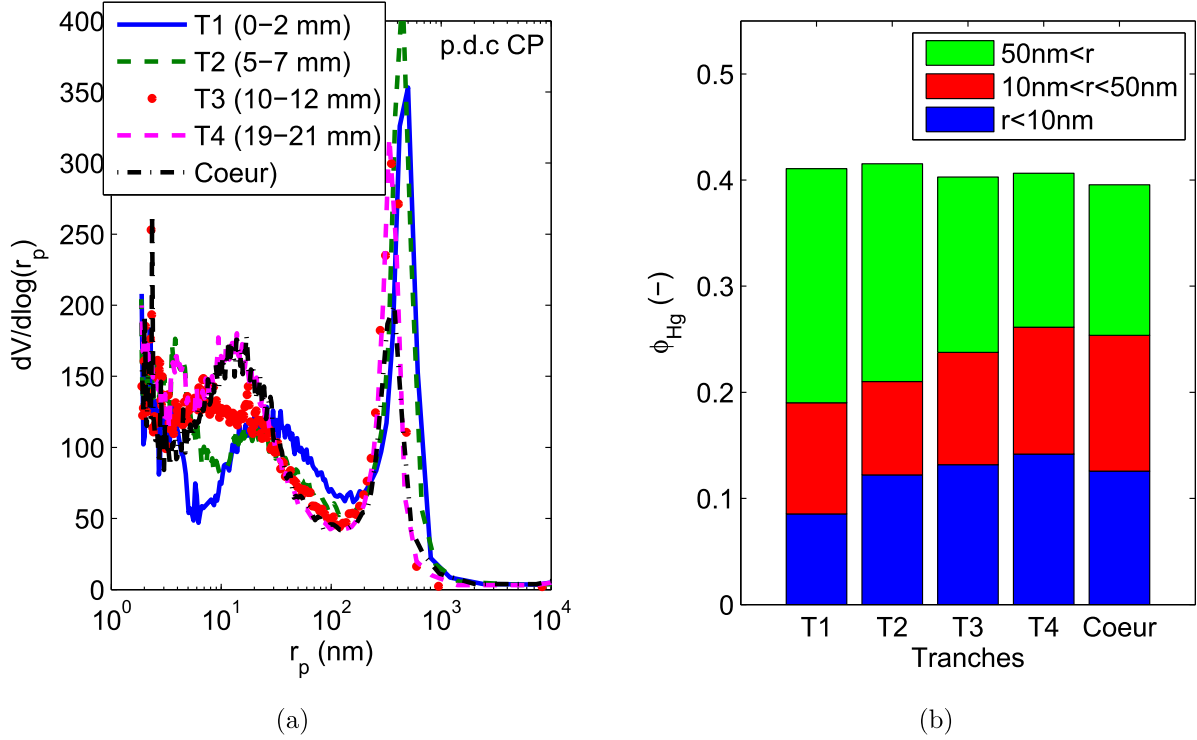


FIG. 5.23 : Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment CP curée pendant 24 heures et soumises à une dessiccation précoce pendant 28 jours (a). Evolution des modes poreux en fonction de la profondeur des tranches (b).

5.8 Conclusion

L'interaction entre l'hydratation et le séchage a été mise en évidence dans ce chapitre à partir des nombreuses techniques expérimentales effectuées sur des pâtes de ciment, ainsi que sur des mortiers contenant des cendres volantes.

Il a été démontré que le rapport E/C et la durée de cure sont des paramètres déterminants de la perte de masse des éprouvettes soumises en dessiccation précoce. En outre, un remplacement du ciment par des cendres volantes résulte toujours en une augmentation de la perte de masse des mortiers et éventuellement une dégradation des propriétés de transfert. Au contraire, la substitution du sable par des cendres volantes a une faible influence sur la cinétique de perte de masse des éprouvettes. Si la cendre volante est utilisée pour remplacer le ciment, une prolongation de la durée de cure est nécessaire afin d'obtenir une meilleure structuration du matériau puisque elle peut diminuer drastiquement la perte d'eau par séchage.

Plusieurs méthodes expérimentales utilisées ont permis de quantifier d'importants gradients (hydriques, microstructuraux et d'hydratation) entre le cœur de l'éprouvette et sa surface exposée au séchage. La gammadensimétrie permet de suivre l'état hydrique et la perte de masse des matériaux en fonction du temps. Cette technique renseigne aussi sur la localisation du front de séchage dans le matériau. Pour toutes les formules étudiées (CO, CN et CP), la porosité par intrusion de mercure et par gammadensimétrie ont montré un gradient de porosité plus grand vers la surface séchante. Ceci témoigne d'une hydratation gênée par le séchage dans la zone proche de la surface. Ce ralentissement de l'hydratation dans la zone de surface a été confirmé par des mesures du degré d'hydratation à différentes profondeurs par analyse thermique.

L'influence du E/C sur les couplages entre hydratation et séchage a été mis en évidence. Un fort E/C conduit à une augmentation importante de la perte de masse des éprouvettes et à un accroissement de la profondeur influencée par le séchage. Cependant, un gradient plus important de porosité et du degré d'hydratation (paramètres conditionnant la durabilité) a été observé dans le cas des pâtes de ciment de faible E/C . Ceci met l'accent sur la nécessité d'une meilleure cure (prolongée) dans le cas des matériaux de faible E/C . Néanmoins, il est admis [121] que pour ces matériaux, le critère de résistance prévalant, le décoffrage peut être réalisé relativement tôt alors que le matériau pourra voir sa classe de durabilité chuter au niveau de la zone d'enrobage (dégradation des propriétés de transfert) si aucune cure n'est pratiquée.

Chapitre 6

Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation

6.1 Introduction

Au moment du décoffrage, l'hydratation des matériaux cimentaires n'est pas complètement achevée. Le matériau est alors exposé à une dessiccation trop précoce et on assiste à une compétition entre le transfert d'eau vers l'extérieur et la consommation d'eau interne par les réactions chimiques. Ce couplage est d'autant plus fort que la porosité est élevée au niveau de la surface séchante (cf. paragraphe 5.7), ce qui favorise les transferts hydriques. D'autre part, étant donné la forte dépendance du processus d'hydratation en fonction de l'humidité régnant dans les pores (cf. paragraphe 1.6.5), lorsque l'eau liquide vient à manquer dans les pores, la cinétique d'hydratation peut être ralentie (voire arrêtée). De plus, l'évaporation de l'eau libre présente dans les capillaires conduit à des gradients d'humidité importants qui sont à l'origine de retraits différentiels. Lorsqu'elles sont empêchées, ces déformations vont générer des contraintes de traction qui peuvent provoquer des fissures en surface. Par conséquent, une connaissance et une description quantitative des réactions d'hydratation couplées avec les transferts d'humidité au jeune âge est primordiale vis-à-vis de la durabilité du matériau.

Dans ce chapitre, un rappel sur les modèles de la littérature couplant hydratation et dessiccation est présenté. Après une description des couplages entre réactions chimiques et transport d'humidité, des hypothèses simplificatrices sont présentées, notamment concernant le choix des variables principales à prendre en compte pour les simulations. Ensuite, une mise en équations des couplages entre hydratation et séchage est proposée. Les transferts hydriques sont décrits avec une prise en compte de la structuration progressive du matériau (porosité, perméabilité, etc.). L'hydratation est modélisée grâce à une équation de cinétique chimique de type diffusion-contrôle à laquelle un terme est ajouté pour prendre en compte l'effet d'une déficience d'eau due à l'auto-dessiccation et au séchage. De plus, une modélisation des couplages entre hydratation et séchage, prenant en compte les réactions pouzzolaniques, est présentée.

6.2 État de l'art des modèles couplant hydratation et dessiccation

Quelques modèles couplant l'hydratation avec la dessiccation existent dans la littérature et sont recensés dans cette partie. L'idée de base consiste à coupler les équations macroscopiques portant sur la cinétique de l'hydratation avec les transferts hydriques au travers de l'effet de la consommation d'eau. Citons le modèle DuCOM qui est développé à l'Université de Tokyo [115, 116] pour prédire la durée de vie des structures en béton en se basant sur des équations semi-empiriques faisant intervenir les principaux paramètres de durabilité (notamment liés à la carbonatation et à la pénétration des ions chlorures). Dans ce modèle, le transfert d'humidité est décrit à l'échelle des micropores grâce à des lois constitutives. Ces lois sont ensuite intégrées au niveau d'un VER pour permettre une description à l'échelle macroscopique. Le processus d'hydratation est décrit en fonction du niveau d'hydratation de chaque phase du clinker qui est à son tour dépendant de la quantité d'eau libre présente dans le matériau. Cette quantité d'eau libre est la première source des couplages non-linéaires entre le transport d'humidité et le modèle d'hydratation. Le développement de la microstructure au cours de l'hydratation est traduit en fonction du degré d'hydratation. Cependant, seule l'évolution de la porosité est prise en compte.

En utilisant des mesures d'absorption des rayons X sur pâte de ciment, Bentz *et al.* [31] ont pu observer le mouvement d'humidité au sein d'une pâte de ciment durcissante sur toute son épaisseur depuis la surface exposée au séchage. L'interdépendance entre l'évaporation d'eau dans les pores due au processus de dessiccation et la cinétique d'hydratation est calquée sur le processus d'auto-dessiccation qui avait été mis en œuvre initialement dans le modèle CEMHYD3D portant sur l'hydratation et le développement de la microstructure des matériaux cimentaires (cf. paragraphe 3.2.4.3). Les transferts hydriques ont été ensuite introduits. Les pores les plus gros sont ainsi vidés d'eau selon une cinétique imposée et calibrée, puisque cette dernière s'accorde avec celle observée expérimentalement sur les matériaux étudiés. Le caractère empirique (et non-systématique) et le manque de souplesse de cette modélisation sont critiquables.

Ulm et Coussy [185], puis Haouas et Monge [87, 126], ont proposé des modèles intégrant les couplages entre hydratation et séchage en prenant en compte la consommation d'eau par l'hydratation et par l'évaporation. Haouas et Monge ont introduit en plus une prise en compte de l'interaction entre la dessiccation et l'hydratation à travers le coefficient de diffusivité hydrique. En effet, Haouas et Monge ont utilisé la relation empirique (6.1) de Xi *et al.* [196] qui relie le coefficient de diffusivité hydrique à l'humidité relative interne du matériau qui elle-même dépend du degré d'hydratation. Cependant, cette humidité relative interne varie non seulement du fait de l'auto-dessiccation, mais aussi par séchage, ce qui n'est pas pris en compte. De plus, ces modèles utilisent les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure (réalisée sur des échantillons à différents âges d'hydratation) pour prédire les courbes de pression capillaire en désorption afin de décrire les transferts hydriques par séchage. Or, l'intrusion de mercure ne peut fournir que des renseignements sur l'adsorption (l'intrusion de mercure est en effet équivalente à l'adsorption d'eau) et ne permet pas d'investir une gamme de porosité suffisamment fine pour décrire des situations de séchage à des humidités relatives courantes de 50 - 70 %.

$$D_w = D_{w0} \left[1 + a(1 - 2^{-10^b(HR-1)}) \right] \quad (6.1)$$

où D_{w0} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), a (-) et b (-) sont des paramètres de fittage. Afin de tenir compte de la structuration du matériau, un coefficient « effectif » D_w^e a été utilisé à la place de D_w pour traduire l'effet de la diminution de la porosité au cours de l'hydratation sur les cinétiques de transport :

$$D_w^e = D_w \frac{\phi(\alpha)}{\phi_\infty} \quad (6.2)$$

où ϕ_∞ est la porosité à l'état durci du matériau.

Enfin, une modélisation multi-phasique par éléments finis a été récemment développée par Buffo-Lacarrière *et al.* [52, 53] pour prédire le processus d'hydratation des structures en béton en prenant en compte l'effet de la variation d'humidité relative externe. Ce modèle très complet a pour originalité de considérer en plus l'interaction entre les réactions chimiques (avec une prise en compte de la présence des additions minérales), l'effet de la consommation d'eau et les changements de température dus à l'exothermie de l'hydratation et aux conditions climatiques. L'influence des variations de température s'est avérée particulièrement intéressante lors de la validation de ce modèle sur la construction des pièces massives d'un barrage en Egypte. Pour modéliser les couplages entre hydratation et séchage, la cinétique d'hydratation est influencée par l'accessibilité de l'eau au niveau des phases anhydres. La fonction traduisant cette dépendance est liée à de nombreux paramètres physiques comme l'épaisseur des couches d'hydrates entourant les grains anhydres, la porosité du matériau, la teneur en eau ou encore la taille et la quantité de grains anhydres. Les auteurs ont choisi d'utiliser la loi analytique (6.1) qui donne directement le coefficient de transfert hydrique en fonction de l'humidité relative du matériau. Pourtant, par souci de simplification, la dépendance du coefficient de diffusivité hydrique $D_w(\text{HR})$ en fonction l'avancement de l'hydratation a été négligée en supposant que les transferts hydriques au jeune âge sont faibles (lorsqu'une cure suffisamment longue est pratiquée) et qu'à l'issue de cette cure la maturation du matériau est quasiment stabilisée de telle sorte que la relation (6.1) soit applicable. Ceci signifie un découplage entre l'effet de la structuration du matériau et le transfert hydrique. Par conséquent, l'influence de l'hydratation sur le séchage ne repose que sur l'équation de bilan de masse à travers le terme source représentant la consommation d'eau par auto-dessiccation.

Dans la suite de notre modélisation, les couplages entre hydratation et séchage sont modélisés, en prenant en compte l'évolution des paramètres de microstructure et de transfert tels que la porosité, la perméabilité et l'évolution de la courbe de désorption en fonction du degré d'hydratation.

6.3 Description du problème et mise en équation du couplage entre chimie et transport - Cas des pâtes de ciment

Le modèle d'hydratation présenté au chapitre 3 est simplifié pour pouvoir ensuite être couplé avec le modèle de transferts hydriques. Pour ce faire, il à noter qu'au moment du décoffrage (généralement autour de 24 heures après le coulage), l'hydratation du ciment est contrôlée

par un processus de diffusion à travers la couche d'hydrates en cours de formation (cf. paragraphe 3.3.2.3). L'influence du séchage sur la cinétique d'hydratation est prise en compte par un terme de freinage de type hydro-désactivation (cf. paragraphe 3.3.2.4).

Le séchage est modélisé à partir d'une équation de diffusion traduisant les mouvements d'eau liquide et de vapeur comme celle qui a été présentée au paragraphe 4.3.6. Afin d'obtenir une équation de bilan de masse complète, il faut ajouter à cette description du séchage un terme source prenant en compte la consommation d'eau par hydratation (voir paragraphe 6.3.2).

Un dernier couplage intervient sur l'évolution de la microstructure au cours de la maturation du matériau, ce qui influence directement les paramètres de microstructure et de transfert (porosité, perméabilité, coefficient de la diffusion de la vapeur d'eau, etc.).

Les deux variables principales choisies pour suivre l'évolution de l'hydratation et des transferts hydriques sont : le degré d'hydratation α et le taux de saturation en eau liquide S_l .

Le développement de la microstructure exerce une forte influence sur les transferts hydriques à travers l'évolution de la porosité, de la distribution poreuse, des perméabilités intrinsèques et relatives, ainsi que de la courbe de pression capillaire, etc. Les évolutions de la porosité ϕ et de la perméabilité à l'eau liquide K_l en fonction du degré d'hydratation α ont été présentées aux paragraphes 3.4.3.6 et 4.4.2.5. La perméabilité relative à l'eau liquide est calculée numériquement grâce au modèle de Mualem présenté en annexe B. La courbe de désorption intervient directement dans le terme dp_c/dS_l impliquée dans les expressions de la diffusivité hydrique à l'eau liquide D_l et de la vapeur d'eau D_v (cf. équations 4.25 et 4.26). Il convient de décrire l'évolution de cette courbe de désorption en fonction du degré d'hydratation du matériau. Il est proposé dans ce chapitre de modéliser ces courbes de désorption à partir d'une fonction analytique dépendant de la porosité et du degré d'hydratation du matériau.

6.3.1 Description de l'évolution de la courbe de désorption au cours de l'hydratation

6.3.1.1 Caractéristiques de la courbe de désorption

D'après Baroghel-Bouny [14], au-delà de 76 % d'humidité relative, la condensation capillaire est le phénomène prépondérant dans les matériaux cimentaires. La porosité totale est ainsi le paramètre le plus important traduisant l'évolution de la teneur en eau dans le domaine des humidités relatives élevées. Entre 50 et 76 % d'humidité relative, l'influence des paramètres de composition du matériau est par contre mitigée. Pour des valeurs d'humidités relatives basses (en-dessous de 50 %), la porosité ne joue plus qu'un rôle mineur. C'est en effet la surface spécifique du matériau qui est le paramètre le plus important puisque la teneur en eau augmente ou baisse sous l'effet de phénomènes de sorption de molécules d'eau à la surface des pores. La condensation capillaire est alors quasiment inexistante. Les C-S-H, de part leur très importante surface spécifique (cf. paragraphe 1.3.1), jouent donc un rôle essentiel dans cette plage d'humidité. On note donc que cette quantité de C-S-H est fondamentale dans ce domaine.

Ainsi, deux domaines disjoints se distinguent : le premier, pour les faibles valeurs d'humidités relatives, où la quantité d'hydrates (et donc le degré d'hydratation) joue un rôle prépondérant

et le deuxième, pour les fortes valeurs d'humidités relatives, où la porosité est le paramètre le plus important. Ces deux domaines sont séparés par une valeur limite de l'humidité relative aux alentours de $HR_{lim} = 44 \%$ [14].

La teneur en eau massique w du matériau est définie par :

$$w = \frac{m_e}{m_s} \quad (6.3)$$

avec m_e la masse d'eau dans le matériau et m_s la masse de la phase solide dans un volume élémentaire représentatif. Cette teneur en eau peut être liée au taux de saturation S_l par l'équation suivante :

$$S_l = \frac{w \rho_{app}}{\phi \rho_E} \quad (6.4)$$

où ρ_E et ρ_{app} désignent la masse volumique de l'eau et la masse volumique apparente du matériau sec. Lorsque $S_l = 1$, le matériau est saturé ($w = w_{max}$, généralement après une exposition à $HR = 100 \%$) et quand $S_l = 0$, le matériau est sec ($w = w_{min} \simeq 0$, généralement pour une exposition à $HR = 3 \%$). S_l varie linéairement en fonction de w selon la relation suivante :

$$S_l = \frac{w - w_{min}}{w_{max} - w_{min}} \quad (6.5)$$

Il est également introduit une teneur en eau ramenée à la quantité de C-S-H puisque ce sont les C-S-H qui participent majoritairement à la surface spécifique qui contrôle les phénomènes de sorption pour les basses humidités relatives. Cette teneur en eau, notée w^* , est définie par :

$$w^* = \frac{m_e}{m_{CSH}} \quad (6.6)$$

Dans une pâte de ciment, la masse sèche peut être traduite par :

$$m_s = C + \alpha\lambda C \quad (6.7)$$

où C est la masse de ciment initiale et $\lambda = 0,42$ est la masse d'eau consommée par gramme de ciment hydraté. Ainsi, $\alpha\lambda C$ est la masse d'eau qui constitue les hydrates.

La quantité d'hydrates créée par gramme de ciment réagi dépend de la composition du clinker et surtout du rapport C/S des C-S-H. À partir de notre modèle d'hydratation du chapitre 3 ($C/S = 1,7$), il est observé que la quantité de C-S-H créée par gramme de ciment hydraté est une courbe maîtresse (indépendante du rapport E/C) quasiment linéaire en fonction du degré d'hydratation (de pente γ^*). Dans le cas du ciment Le Teil, $\gamma^* = 0,75$ (cf. figure 6.1). Ainsi, la masse des C-S-H s'écrit :

$$m_{CSH} = C\alpha\gamma^* \quad (6.8)$$

La teneur en eau massique w est donnée avec l'équation (6.9) en fonction de la teneur en eau w^* ramenée à la quantité de C-S-H. On parle de teneur en eau normalisée.

$$w^* = \frac{m_e}{m_{CSH}} = w \frac{1 + \alpha\lambda}{\alpha\gamma^*} \quad (6.9)$$

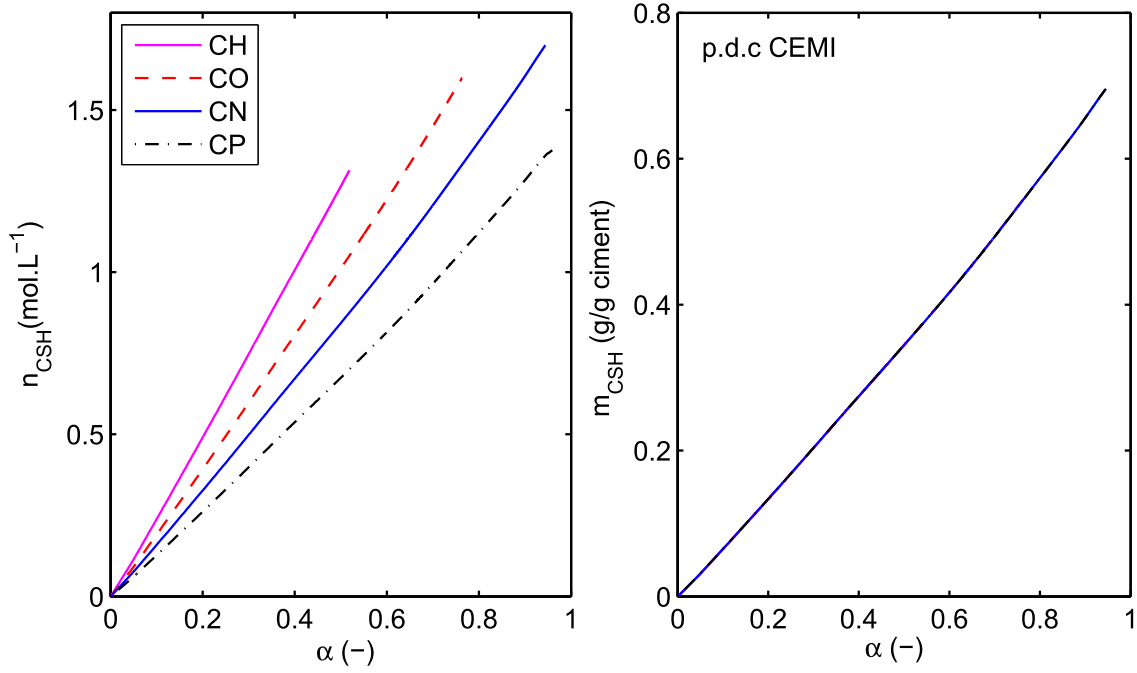


FIG. 6.1 : Teneur en C-S-H en fonction du degré d'hydratation : par unité de volume du matériau (à gauche) et par unité de masse de ciment (à droite). Pâtes de ciment CH, CO, CN et CP.

La fonction ψ est définie afin d'alléger les formules :

$$\psi(\alpha) = \frac{1 + \alpha\lambda}{\alpha\gamma^*} \quad (6.10)$$

À partir des équations (6.9) et (6.10), la dépendance de w en fonction du degré d'hydratation α est donnée par la relation suivante :

$$w = w^* / \psi(\alpha) \quad (6.11)$$

6.3.1.2 Influence du degré d'hydratation sur la courbe de désorption

Selon Baroghel-Bouny [14], les courbes de désorption (w , HR) obtenues pour plusieurs pâtes de ciment sont quasiment superposées pour les faibles valeurs d'humidité relative. Le léger décalage observé sur la figure 6.2 (de gauche) est simplement dû à la différence de la quantité d'hydrates (notamment des C-S-H) entre les matériaux. Il semble alors intéressant de ramener les teneurs en eau à la quantité de C-S-H afin de comparer les matériaux entre eux. La figure 6.2 (de droite) présente donc la teneur en eau ramenée à cette quantité de C-S-H. On observe alors que les courbes de désorption pour les basses valeurs d'humidité relative coïncident parfaitement. Cette partie de la courbe est ainsi indépendante de la formulation du matériau. Elle peut être modélisée par une simple relation de type van Genuchten :

$$w^* = (1 + (-c \ln \text{HR})^n)^{-m} \quad (6.12)$$

avec comme paramètres universels : $c = 23,49$, $m = 0,45$ et $n = 1,82$.

Dans la suite, cette courbe maîtresse sera désignée par $\text{VG}(\text{HR})$.

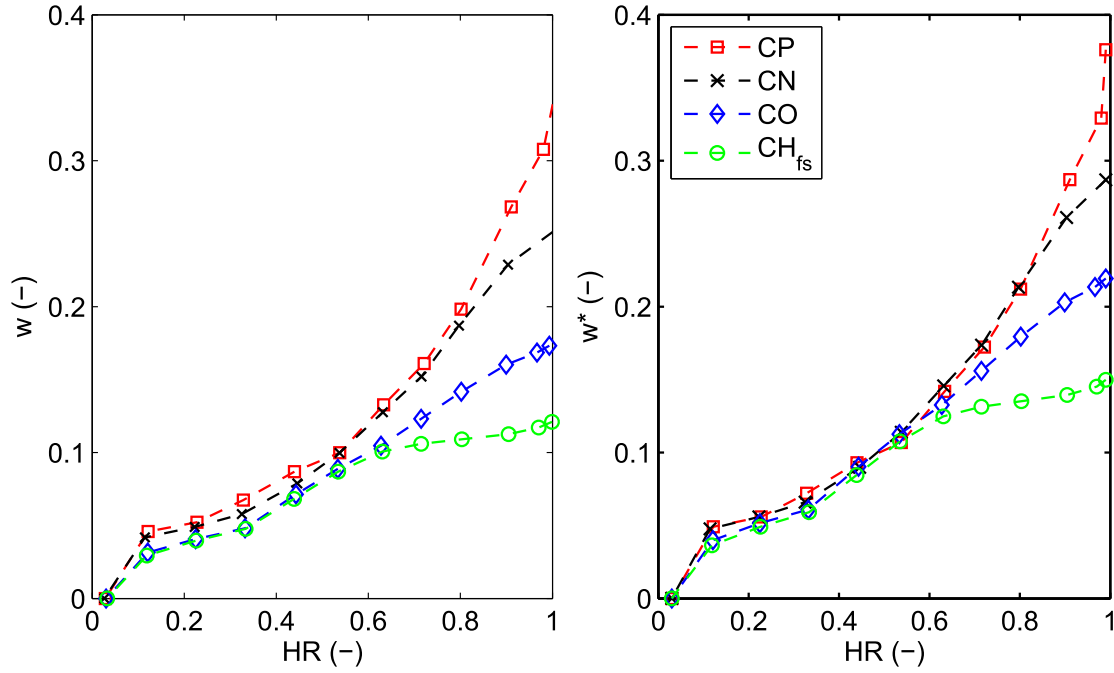


FIG. 6.2 : Relation entre la teneur en eau (à gauche) et la teneur en eau normalisée (à droite) et l'humidité relative en désorption. Résultats expérimentaux de Baroghel-Bouny [14]

6.3.1.3 Influence de la porosité sur la courbe de désorption

On propose de décrire la courbe de désorption normalisée $w^*(HR)$ dans le domaine des hautes humidités relatives par un jeu de relation dont les paramètres dépendent de la porosité et du degré d'hydratation. Trois conditions sont imposées :

1. la courbe doit être continue en $HR = HR_{lim} = 44 \%$,
2. la dérivée première en $HR = HR_{lim}$ doit également être continue, car celle-ci intervient au travers de dp_c/dS_l dans les expressions de diffusivité hydrique à l'eau liquide et à la vapeur,
3. enfin, la valeur de w^* pour $HR = 100 \%$ est imposée puisque cette valeur est associée à la porosité et la masse volumique apparente (ρ_{app}) du matériau saturé ($S_l = 1$) :

$$w(100 \%) = \frac{\rho_E}{\rho_{app}} \phi \quad (6.13)$$

En négligeant les phénomènes de retrait, ρ_{app} s'exprime de la manière suivante pour une pâte de ciment :

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{V_t} = C \frac{1 + \alpha\lambda}{\frac{C}{\rho_C} + \frac{E}{\rho_E}} = \frac{1 + \alpha\lambda}{\frac{1}{\rho_C} + \frac{E}{C\rho_E}} \quad (6.14)$$

où ρ_C représente la masse volumique du ciment.

Afin de pouvoir intégrer la variation de la courbe de désorption en fonction du processus d'hydratation dans le modèle de séchage, il faut disposer d'une expression analytique de la pression capillaire en fonction du degré d'hydratation. L'équation retenue doit être alors suffisamment simple pour pouvoir être inversée et dérivée. Toutes ces exigences conduisent à choisir une

fonction polynomiale du second degré. Une telle fonction est analytiquement simple et ses trois paramètres peuvent être entièrement déterminés par les trois conditions citées plus haut. La teneur en eau normalisée w^* est au final modélisée par :

$$w^* = A \text{ HR}^2 + B \text{ HR} + C \quad (6.15)$$

où les paramètres A, B et C sont déterminés par les trois conditions suivantes :

$$w^*(\text{HR}_{\text{lim}}) = A \text{ HR}_{\text{lim}}^2 + B \text{ HR}_{\text{lim}} + C = \text{VG}(\text{HR}_{\text{lim}}) \quad (6.16)$$

$$w^{*'}(\text{HR}_{\text{lim}}) = 2A \text{ HR}_{\text{lim}} + B = \text{VG}'(\text{HR}_{\text{lim}}) \quad (6.17)$$

$$w^*(100 \%) = A + B + C = \psi \frac{\rho_E}{\rho_{\text{app}}} \phi \quad (6.18)$$

La figure 6.3 présente les résultats numériques obtenus. Ils sont bien concordants avec les mesures expérimentales obtenues sur les matériaux étudiés.

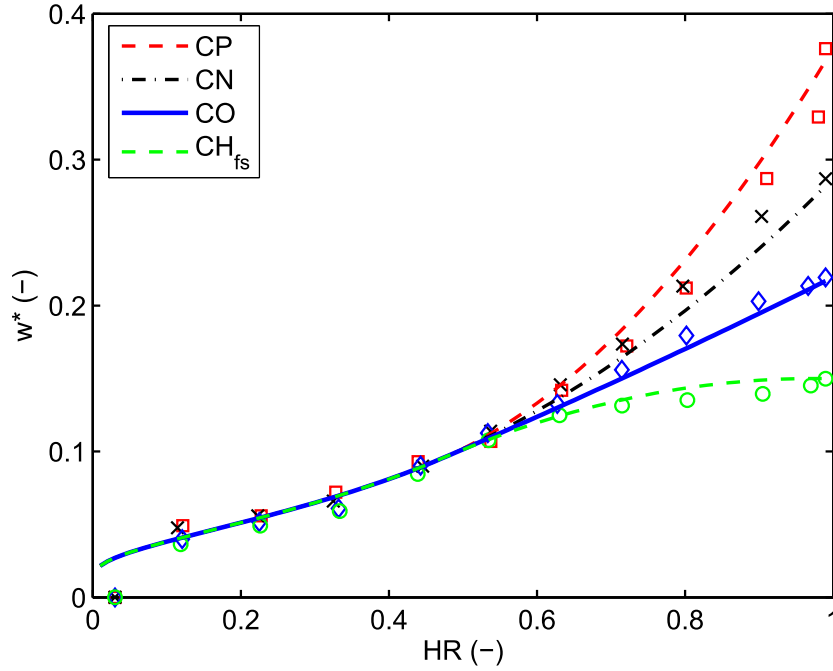


FIG. 6.3 : Courbes de désorption (w^* , HR). Comparaison entre les résultats numériques (traits) et expérimentaux (symboles) obtenus sur les pâtes de ciment CH_{fs} , CO, CN et CP.

6.3.1.4 Évolution de la pression capillaire

Dans ce paragraphe, la pression capillaire est systématiquement calculée en fonction de l'humidité relative et de la microstructure du matériau. À partir des équations (6.5) et (6.11), la teneur en eau peut être obtenue à partir de l'équation suivante (sous hypothèse de $w_{\min} \simeq 0$) :

$$S_l \simeq \frac{w}{w_{\max}} = \frac{w^*}{\psi w_{\max}} \quad (6.19)$$

Le calcul du discriminant Δ de l'équation (6.15) donne alors :

$$\Delta = B^2 - 4A(C - S_l \psi w_{max}) \quad (6.20)$$

Il est ensuite aisé d'inverser la relation $S_l(\text{HR})$ et de spécifier analytiquement l'expression de p_c grâce à la relation de Kelvin (4.14) :

– $\text{HR} < \text{HR}_{\text{lim}}$:

$$p_c = \frac{\rho_E R T}{M_v} \frac{1}{\alpha} \left((\psi S_l w_{max})^{-1/m} - 1 \right)^{1/n} \quad (6.21)$$

– $\text{HR} \geq \text{HR}_{\text{lim}}$:

$$p_c = \frac{\rho_E R T}{M_v} \ln \left(\frac{-B + \sqrt{\Delta}}{2A} \right) \quad (6.22)$$

La figure 6.4 compare les résultats numériques de la pression capillaire en désorption, déterminés analytiquement par les équations (6.21) et (6.22), avec les données expérimentales de Baroghel-Bouny [14] dans le cas de pâtes de ciment durcies. Il est à noter que les résultats numériques retranscrivent bien les points expérimentaux. L'état sec ($S_l = 0$) est considéré expérimentalement atteint à 3 % d'humidité relative (d'après Baroghel-Bouny [14]). Ainsi, le point en $S_l = 0$ sur la figure 6.4 devrait donc tendre vers l'infini, comme l'indique le modèle.

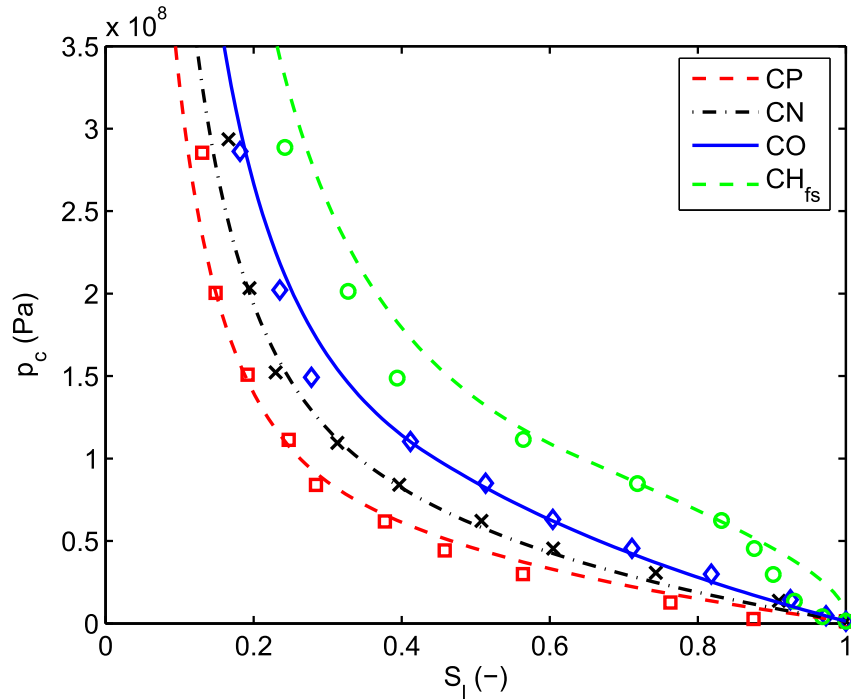


FIG. 6.4 : Comparaison entre les résultats numériques (traits) et expérimentaux (symboles) portant sur la pression capillaire des pâtes de ciment en fonction du taux de saturation (en désorption).

On dispose au final d'une modélisation pertinente des courbes de désorption en fonction des seuls paramètres de formulation, de porosité et du degré d'hydratation du matériau. Une telle approche est particulièrement utile pour la plupart des modèles de durabilité.

6.3.1.5 Isothermes de désorption au cours de l'hydratation

Le modèle développé dans cette partie 6.3.1 permet de prédire l'évolution de la courbe w^* en fonction de l'humidité relative interne d'une pâte de ciment, si son degré d'hydratation et sa porosité sont connus. En partant de ce principe, il est possible de prédire l'évolution de cette courbe w^* pour différentes durées d'hydratation d'une pâte de ciment au cours de sa maturation.

Le taux de saturation correspondant à chaque humidité relative s'écrit :

$$S_l = \frac{w}{w_{max}} \quad (6.23)$$

Ainsi, il est possible de décrire les isothermes de désorption $S_l(\text{HR})$ en fonction de l'âge du matériau, notamment pour les pâtes CO, CN et CP (cf. figure 6.5). On constate que, pour une humidité relative donnée, le taux de saturation augmente lorsque l'hydratation du matériau se progresse, ce qui est dû à la diminution du volume poreux et au raffinement de la microstructure. La loi de comportement hydrique (en désorption) du matériau est alors déterminée au cours de l'hydratation, ce qui rend possible la modélisation du séchage du matériau au cours de sa maturation.

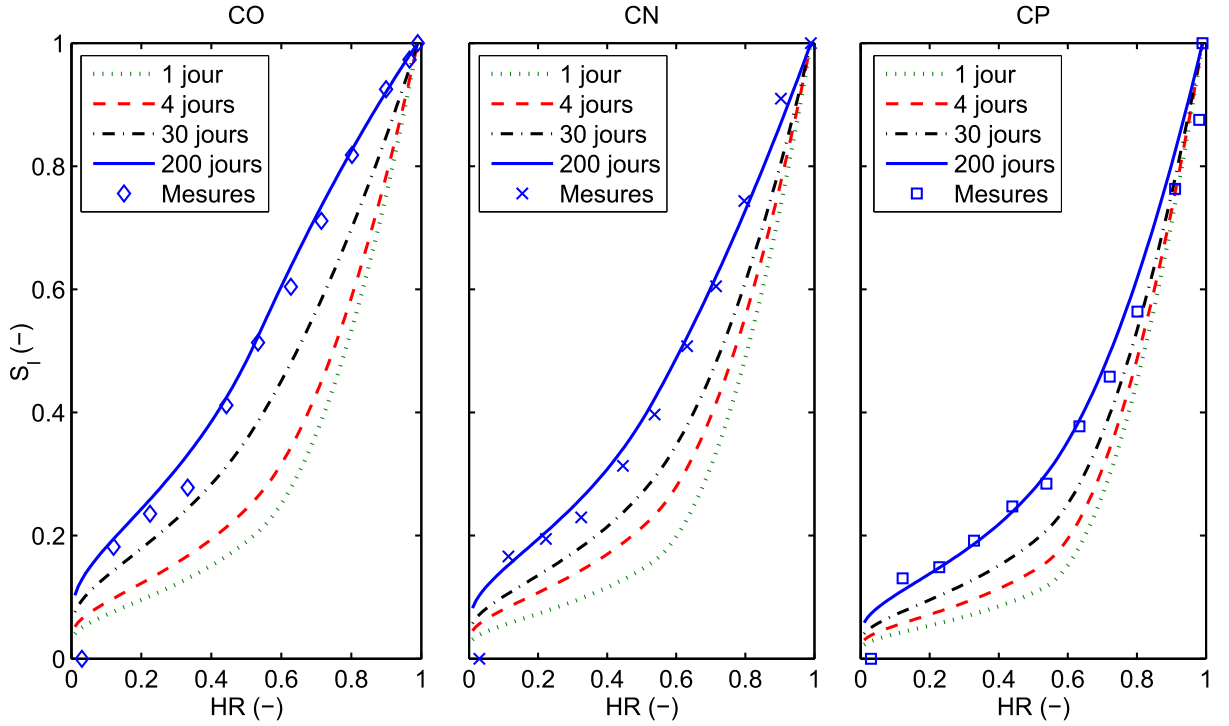


FIG. 6.5 : Isothermes de désorption à différents âges. Pâtes de ciments CO, CN et CP. Comparaison avec les mesures de Baroghel-Bouny [14] obtenues sur matériaux durcis.

Il convient de noter que les isothermes de désorption sont très difficiles à obtenir expérimentalement. L'essai pour déterminer ces courbes est extrêmement long et peut durer plusieurs années [14, 168]. De plus, il ne peut être réalisé que sur des matériaux déjà matures (cf. paragraphe 4.3.4.2), puisque, dans le cas des matériaux durcissants, l'attente de la stabilisation pour chaque palier à différentes humidités relatives implique que les matériaux soient déjà matures, d'où la nécessité

de disposer d'un modèle pour établir ces résultats. À l'exception des mesures à l'état durci, les courbes présentées sur la figure 6.5 ne peuvent pas être obtenues expérimentalement.

Dans le cadre de la modélisation des couplages entre hydratation et séchage, il devient possible de connaître en chaque point du matériau la teneur en eau en fonction de l'humidité relative régnant dans les pores.

6.3.1.6 Évolution de la perméabilité relative à l'eau liquide

Le modèle de Mualem (présenté en annexe B) permet de modéliser numériquement la perméabilité relative en fonction du taux de saturation à partir de la courbe de désorption. Sachant que le modèle développé permet de décrire cette même courbe de désorption en fonction du degré d'hydratation, il est alors possible d'obtenir la courbe de perméabilité relative à l'eau liquide en fonction de l'âge du matériau. Les résultats en désorption sont présentés sur la figure 6.6.

On constate que la perméabilité relative en désorption varie extrêmement peu au cours de l'hydratation. Rappelons également les faibles écarts qui existent entre les fonctions k_{rl} des trois pâtes de ciment durcies (cf. figure 4.5 du paragraphe 4.3.4.4). Ainsi, il serait de négliger l'évolution de k_{rl} en fonction du degré d'hydratation.

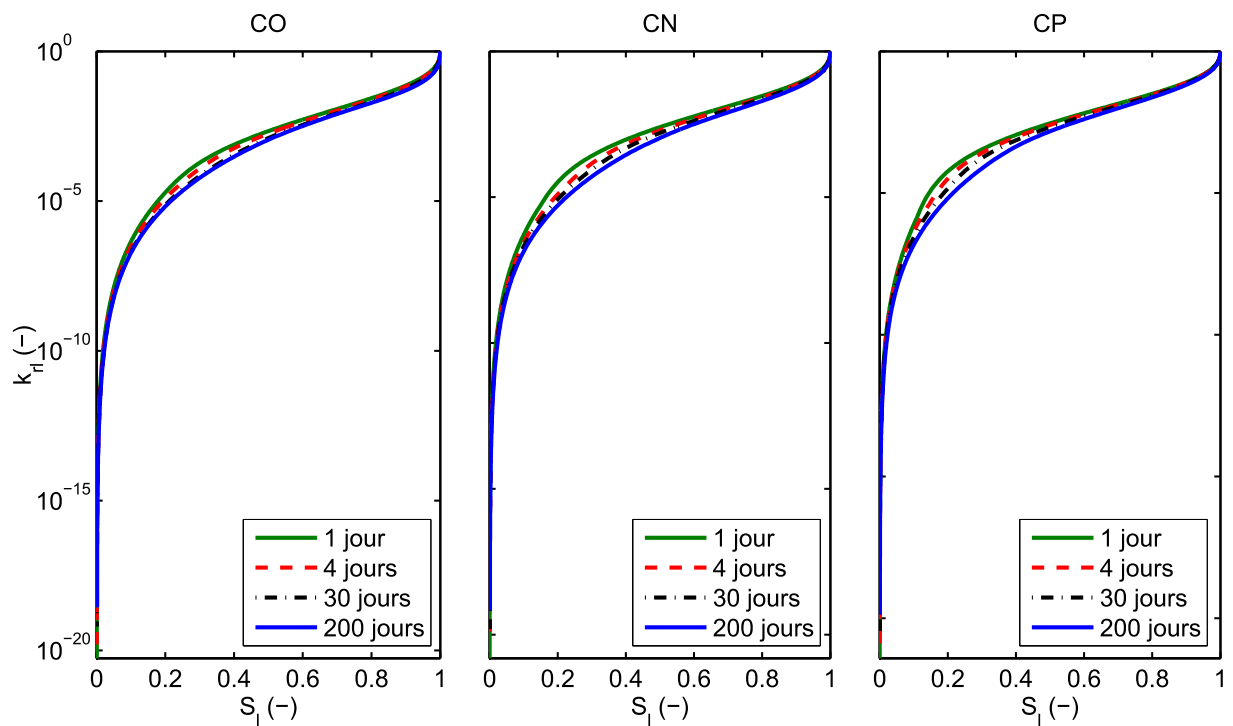


FIG. 6.6 : Évolution de la perméabilité relative à différents âges. Pâtes de ciment CO, CN et CP.

6.3.2 Prise en compte de la consommation d'eau

L'eau consommée par les réactions d'hydratation est soit chimiquement liée soit physiquement liée (l'eau adsorbée dans les pores des C-S-H). La consommation d'eau par le processus d'hydratation entraîne une diminution de la quantité d'eau libre susceptible d'être transporté par le séchage. Cette consommation d'eau est prise en compte dans l'équation de bilan portant

sur l'eau liquide et la vapeur d'eau en ajoutant un terme source qui décrit la quantité d'eau consommée par l'hydratation :

$$\frac{\partial \phi S_l}{\partial t} = -\operatorname{div} [(D_l + D_v) \mathbf{grad} S_l] - \frac{\partial \alpha}{\partial t} w_{ult} \quad (6.24)$$

où w_{ult} est la teneur en eau maximale qui peut être consommée par les réactions d'hydratation. Ce terme regroupe à la fois la quantité d'eau chimiquement liée et celle physiquement adsorbée dans la porosité des hydrates. w_{ult} a pour expression :

$$w_{ult} = \frac{\lambda C}{\rho_E} \quad (6.25)$$

Le couplage ne se produit qu'après le décoffrage du béton. Les paramètres initiaux au moment du décoffrage (degré d'hydratation, porosité, etc.) sont soit extraits des données de sortie du modèle d'hydratation développé, soit mesurés expérimentalement. De plus, au moment du décoffrage (à partir 24 heures d'hydratation), le temps est suffisamment avancé pour considérer que l'hydratation est régie par un régime de diffusion. Ainsi, l'hydratation est modélisée de façon générale pour l'ensemble des phases du clinker par une équation cinétique de la manière suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \mathcal{A}(\alpha) \mathcal{H}(S_l, \alpha) \quad (6.26)$$

avec :

- τ est le temps caractéristique du régime de diffusion qui est donné par l'expression :

$$\tau = \frac{R^2}{3D} \quad (6.27)$$

avec R est le rayon moyen initial des grains de ciment et D est le coefficient de transfert caractérisant le régime de diffusion-contrôle correspondant à une valeur globale pour l'ensemble des phases. Ce coefficient est obtenu en assurant une concordance entre la cinétique d'hydratation obtenue avec le modèle complet (cf. chapitre 3), où chaque phase du clinker est associée à un coefficient de transfert D_i , et avec le modèle simplifié où un D global est choisi. D dépend de la composition chimique du ciment. $D = 4.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans le cas du ciment Le Teil.

- $\mathcal{A}$ est l'affinité chimique correspondant au régime de diffusion :

$$\mathcal{A}(\alpha) = \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{(1 - \alpha^D)^{\frac{1}{3}} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}} \quad (6.28)$$

où α^D est le degré critique d'hydratation du ciment associé à la transition du régime de nucléation-croissance au régime de diffusion-contrôle. α^D correspond au changement d'inflexion de la courbe $\alpha(t)$ simulée à partir du modèle complet d'hydratation. α^D dépend de la nature du ciment. $\alpha^D = 0,4$ pour le ciment Le Teil.

- $\mathcal{H}(S_l, \alpha)$ est donnée par l'équation (3.28) faisant intervenir comme variable ϕ_l qui est la teneur en eau volumique ($\phi_l = \phi(\alpha)S_l$). Rappelons que la puissance β de l'équation (3.28) est la même pour toutes les phases du clinker. $\mathcal{H}$ décrit l'influence de la disparition d'eau liquide sur la cinétique d'hydratation en raison des transferts hydriques et de la consommation chimique d'eau. La fonction $\mathcal{H}$ bloque l'hydratation lorsque la teneur en eau descend au

dessous d'une valeur critique ϕ_l^{cr} qui correspond à une humidité relative interne de 70 % (cf. paragraphe 1.6.5). ϕ_l^{cr} dépend du degré d'hydratation puisque ϕ_l^{cr} est déterminée à partir de la courbe de désorption qui varie en fonction de l'état de maturation du matériau.

6.3.3 Effet de la température

Dans le cas du séchage d'un béton au jeune âge, un gradient de température dû à l'exothermie des réactions d'hydratation peut avoir lieu au sein du matériau (notamment pour des structures massives). Il est attendu que ce gradient conduise à des variations de la pression de la vapeur saturante [119] et de la courbe de pression capillaire influençant les transferts hydriques. Ainsi, si l'on veut prendre en compte l'effet d'une éventuelle distribution non uniforme de la température, il faut tenir compte, dans le bilan de masse (6.24), de la variation des coefficients de transfert D_l et D_v en fonction de la température. Il faut en plus disposer d'une équation de bilan d'entropie ou d'énergie [53]. Cependant, au moment du décoffrage, la chaleur dégagée par l'hydratation est déjà très atténuée. De plus, la modélisation développée ici porte sur la zone d'enrobage qui est près de la surface dont la température est essentiellement régulée par l'environnement. On propose donc de négliger l'influence de l'exothermie des réactions d'hydratation sur la cinétique de séchage lorsque des volumes de béton suffisamment faibles sont étudiés (cas de nos éprouvettes de laboratoire) et que l'étude des couplages a lieu après au moins 24 heures.

En outre, l'évaporation d'eau peut entraîner un effet de refroidissement lié au caractère endothermique de l'évaporation. Cette diminution de température est proportionnelle au rapport des temps caractéristiques entre le transfert de chaleur et le transfert d'humidité [119]. Or, le séchage des matériaux cimentaires est un phénomène très lent par rapport au processus de diffusion thermique (cf. paragraphe 4.2.1). D'ailleurs, Mainguy *et al.* [119] ont montré que la diminution maximale de température de la pâte CO au cours de son séchage ne dépasse pas 0,23 K.

La faible baisse de température due au séchage, ainsi que la faible influence de l'exothermie de l'hydratation au moment du décoffrage (notamment dans la zone d'enrobage du matériau), permet de faire l'hypothèse que les couplages entre hydratation et dessiccation ont lieu dans des conditions isothermes.

6.4 Modélisation des couplages entre chimie et transport - cas des mortiers contenant des cendres volantes

La modélisation des couplages entre hydratation et séchage dans le cas des mortiers contenant des cendres volantes prend en compte les réactions pouzzolaniques, en plus des réactions d'hydratation du clinker et des évolutions microstructurales induites qui ont été décrites dans le paragraphe précédent. Deux hypothèses sont ajoutées :

1. une faible quantité d'eau est consommée par les réactions pouzzolaniques des cendres volantes, notamment pendant les trois premiers mois d'hydratation (cf. paragraphe 1.7.2.1 et Papadakis [148]). La consommation d'eau par les réactions pouzzolaniques est donc négligée,

2. l'action pouzzolanique a lieu sans modification significative de la porosité accessible à l'eau (cf. paragraphe 2.4.2 et figure 2.17). La variation de porosité due aux réactions pouzzolaniques est donc négligée. Cependant, il est reconnu que les réactions pouzzolaniques des cendres volantes ont pour effet un raffinement de la microstructure du matériau grâce à la production de nouveaux C-S-H à la place de la portlandite. Cet effet doit être pris en compte dans la modélisation de l'évolution des courbes de désorption au cours de l'hydratation du matériau *via* l'augmentation de la quantité de C-S-H.

Les couplages entre hydratation et séchage avec prise en compte de l'activité pouzzolanique sont décrits à deux niveaux.

6.4.1 Couplage entre hydratation et réactions pouzzolaniques

Les cendres volantes réagissent principalement avec la portlandite, produite par l'hydratation du ciment (cf. paragraphe 3.3.3). Il existe un seuil sur le degré d'hydratation (α_C^{CV}) qui correspond au déclenchement de l'activité pouzzolanique. La cinétique de pouzzolanité est modélisée par l'équation (3.61) où le degré de consommation de la portlandite α_{CH} est relié au degré de consommation des cendres volantes α_{CV} par l'équation (3.60). Le coefficient de cinétique (k_{CV}) et le paramètre stœchiométrique (ϵ_0) sont respectivement fixés à $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et 1,12 d'après le tableau 3.15.

6.4.2 Couplages entre chimie et transport

Les couplages entre chimie et transferts hydriques interviennent au travers de l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide K_l et des changements de la courbe de désorption au cours de l'hydratation.

En ce qui concerne l'évolution de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide, faute de loi empirique reliant l'évolution de K_l au degré d'hydratation du ciment α et à l'avancement des réactions pouzzolaniques α_{CV} pour chaque formule de mortier (14 formules au total), on se contente d'utiliser l'équation analytique de van Genuchten (utilisée par Bary et Sellier) (4.27) qui relie K_l à l'évolution de la porosité. Notons que l'utilisation de cette loi pourrait sous-estimer l'évolution de K_l au cours de la maturation du matériau (cf. paragraphe 4.4.2.4) car l'évolution de la distribution poreuse n'est pas prise en compte dans le modèle.

En ce qui concerne les changements portant sur la courbe de désorption, la modélisation est conditionnée par une valeur limite $HR_{\text{lim}} = 44 \%$ (comme dans le cas des pâtes de ciment, cf. paragraphe 6.3.1). En présence des cendres volantes, il faut prendre en compte la production de C-S-H par les réactions pouzzolaniques qui vient influencer la forme de la courbe de désorption dans le domaine des humidités relatives moyennes ($50 < HR < 76 \%$) et basse ($HR < 50 \%$).

Dans le cas des mortiers, la présence du sable ou de granulats influence aussi le calcul de la masse volumique apparente de la phase solide ρ_{app} et la teneur en eau ramenée à la quantité de C-S-H w^* qui intervient dans la modélisation des courbes de désorption (cf. équations 6.14 et 6.9). En connaissant la quantité de C-S-H, produits principalement par l'hydratation du ciment (dépendant de α), mais aussi par la réaction pouzzolanique transformant la portlandite en C-S-H (dépendant de α_{CV}), ρ_{app} et w^* se calculent de la manière suivante :

$$\rho_{app} = \frac{1 + \frac{G}{C} + \frac{CV}{C} + \alpha\lambda}{\frac{1}{\rho_C} + \frac{G}{C} \frac{1}{\rho_G} + \frac{CV}{C} \frac{1}{\rho_{CV}} + \frac{E}{C} \frac{1}{\rho_E}} \quad (6.29)$$

$$w^* = w \frac{1 + \frac{G}{C} + \frac{CV}{C} + \alpha\lambda}{\alpha\gamma^* + \frac{CV}{C} \alpha_{CV}} \quad (6.30)$$

6.5 Méthode de résolution numérique

Pour simuler l'essai de dessiccation précoce présenté au paragraphe 5.2, on considère une éprouvette cylindrique de longueur H , curée sous conditions endogènes pendant une durée donnée (généralement 1 jour) et ensuite exposée en $x = 0$ à une atmosphère d'humidité relative fixée $HR = 50 \pm 5 \%$ et à une température contrôlée $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme l'échantillon est recouvert de papier d'aluminium sur toutes ses faces sauf la face transversale en $x = 0$ le transfert hydrique n'est autorisé qu'à travers cette surface. La résolution numérique est menée pour une géométrie $1D$.

On dénombre 8 inconnues pour le problème exposé :

- les cinétiques des réactions chimiques : degré d'hydratation α , degré de réactions pouzzolaniques α_{CV} (si le matériau contient des cendres volantes),
- les paramètres du transfert : perméabilité intrinsèque au liquide K_l , perméabilité relative au liquide k_{rl} et diffusivité hydrique de la vapeur d'eau D_v ,
- les caractéristiques physiques : porosité ϕ , taux de saturation S_l et pression capillaire p_c .

On dispose d'une équation de conservation de la matière (équation 6.24). En terme de cinétique, on dispose de deux équations qui portent sur l'hydratation (équation 6.26) et la consommation des cendres volantes par des réactions pouzzolaniques (équation 3.61). Les équations physiques à prendre en compte sont la loi d'évolution de la porosité (cf. équations 3.76 ou 4.27), l'évolution de la pression capillaire (cf. équations 6.21 ou 6.22) et les évolutions de la perméabilité intrinsèque (équations 4.29 ou 4.27) et relative au liquide (équation B.9). Enfin, on dispose d'une loi qui exprime la diffusivité de la vapeur d'eau (équation 4.26) en fonction de la porosité et de la saturation en eau liquide.

Vu le nombre élevé d'inconnues, il convient de choisir les plus adaptées pour la modélisation. Ainsi, les 3 inconnues principales sont le degré d'hydratation α , le degré de consommation des cendres volantes α_{CV} et le taux de saturation en eau liquide S_l . Les 3 équations principales du problème sont celles associées à ces 3 variables : deux équations de cinétique (6.26), (3.61) et une équation de bilan (6.24).

À partir des inconnues principales citées, il est possible d'explicitier analytiquement ou numériquement les autres variables du problème. Le tableau 6.1 récapitule les inconnues et les équations du système non linéaire à résoudre.

Pour résoudre notre problème de transfert associé à des réactions chimiques, il est choisi d'utiliser la méthode des volumes finis. Un bref rappel de la méthode est présenté dans l'annexe C.

Inconnues		Équations
Chimie	α	Cinétique d'hydratation (6.26)
	α_{CV}	Cinétique de consommation des CV (3.61)
Transport	S_l	Bilan de masse (6.24)
	$\phi(\alpha)$	Évolution de la porosité (3.76)
	$p_c(\alpha, \alpha_{CV}, S_l)$	Évolution de la pression capillaire (6.21) ou (6.22)
	$K_l(\alpha, \alpha_{CV})$ ou $K_l(\phi)$	Évolution de la perméabilité intrinsèque au liquide (4.29) ou (4.27)
	$k_{rl}(\alpha, \alpha_{CV})$	Évolution de la perméabilité relative au liquide (B.9)
	$D_v(\phi, S_l)$	Transports de la vapeur d'eau par diffusion (4.26)

TAB. 6.1 : Liste des inconnues du problème couplant hydratation et séchage.

Le couplage entre hydratation et dessiccation se fait à chaque pas de temps et en chaque point du maillage. La résolution du système est réalisée à chaque pas de temps par itération implicite à l'aide de la méthode de Newton-Raphson. Afin de minimiser le temps de calcul et les erreurs du schéma, le pas de temps est automatiquement ajusté en fonction de la variation relative des inconnues. Ce pas de temps est d'autant plus petit que la variation relative maximale des inconnues principales est grande.

6.6 Résultats numériques et validation du modèle

6.6.1 Cinétiques de séchage et profils hydriques

Dans un premier temps, il est choisi de comparer la perte de masse simulée avec les résultats expérimentaux. Ceci est judicieux puisque l'incertitude porte sur les mesures de masse est très faible. De plus, la perte de masse assure aussi une comparaison pour des durées de séchage longues.

6.6.1.1 Pâtes de ciment soumises à une dessiccation précoce

On procède à une modélisation des couplages entre hydratation et séchage dans le cas des pâtes de ciment CO, CN et CP conservées de manière endogène pendant 24 heures avant d'être soumises à des conditions de dessiccation $HR = 50 \pm 5 \%$. Les caractéristiques physico-chimiques de ces pâtes à l'issue de la conservation ont été mesurées dans les chapitres précédents et sont regroupées dans le tableau 6.2. On admet que les matériaux sont homogènes en terme de répartition hydrique et de degré d'hydratation.

Données d'entrée	CO	CN	CP
ϕ (%)	42,7	52,0	60,6
α (-)	0,37	0,38	0,40
$K_l^0(10^{-20}\text{m}^2)$	130,9	1093,3	5757,5
$S_l^0(-)$	0,91	0,92	0,96

TAB. 6.2 : Rappel des caractéristiques physico-chimiques des pâtes CO, CN et CP à l'issue d'une conservation endogène de 24 heures.

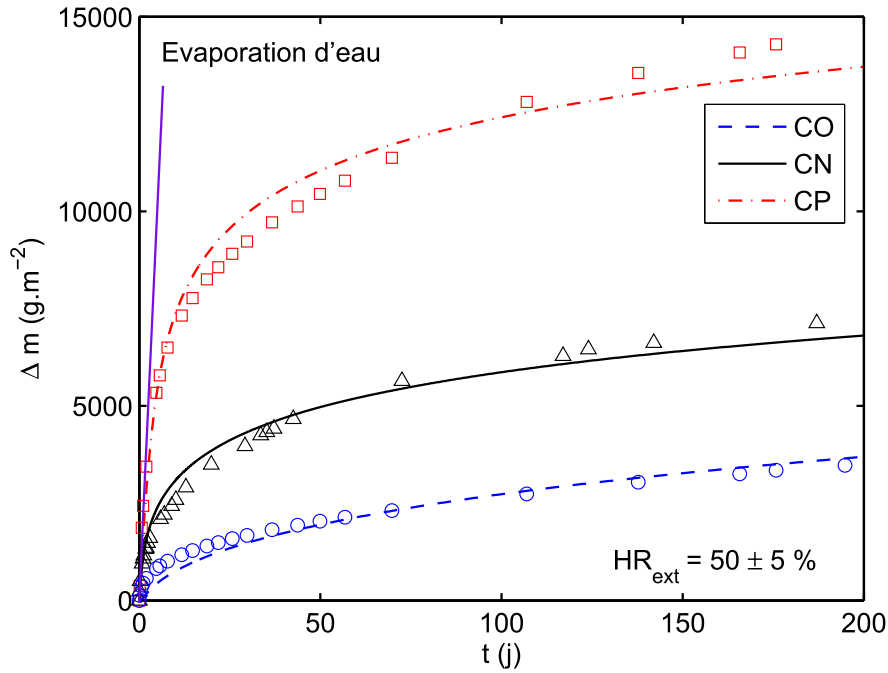


FIG. 6.7 : Cinétique de perte de masse des pâtes de ciment CO, CN et CP soumises à une dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$) après 24 heures de cure sous conditions endogènes. Mesures expérimentales et simulations numériques.

La figure 6.7 présente des cinétiques de perte de masse des pâtes CO, CN et CP. Le modèle parvient à simuler correctement les cinétiques de séchage des éprouvettes jusqu'à 200 jours de séchage. Cette restitution de la cinétique de séchage n'est *a priori* pas évidente, surtout dans le cas des matériaux durcissant car la modélisation doit prendre en considération des couplages complexes. D'autre part, l'utilisation de la condition aux limites portant sur le flux d'eau en surface permet de décrire correctement la cinétique de perte de masse à court terme lorsqu'elle se rapproche d'une cinétique d'évaporation d'une surface d'eau libre quand les pores en surface sont encore saturés. La durée de ce régime évaporatif en surface est d'autant plus longue que le rapport E/C est fort.

Dans un second temps, la qualité de la modélisation mise en œuvre est illustrée sur la figure 6.8 avec le départ d'eau au sein de la pâte CO soumise à une dessiccation après 24 heures de cure. Les variations de la teneur en eau suivies expérimentalement par gammadensimétrie sont comparées avec celles obtenues à partir de la modélisation. Il est observé que la modélisation retranscrit bien la forme générale des profils hydriques. On détaille aussi sur la figure 6.8(b) la cinétique de variation de la teneur en eau pour différents points du matériau depuis la surface. Une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux de gammadensimétrie et les simulations numériques est obtenue.

6.6.1.2 Mortiers soumis à une dessiccation précoce

L'objectif de ce paragraphe est de présenter dans un premier temps l'évolution des courbes de désorption au cours de l'hydratation pour les mortiers contenant des cendres volantes.

L'évolution des courbes de désorption entre 1 et 56 jours d'hydratation est modélisée selon les

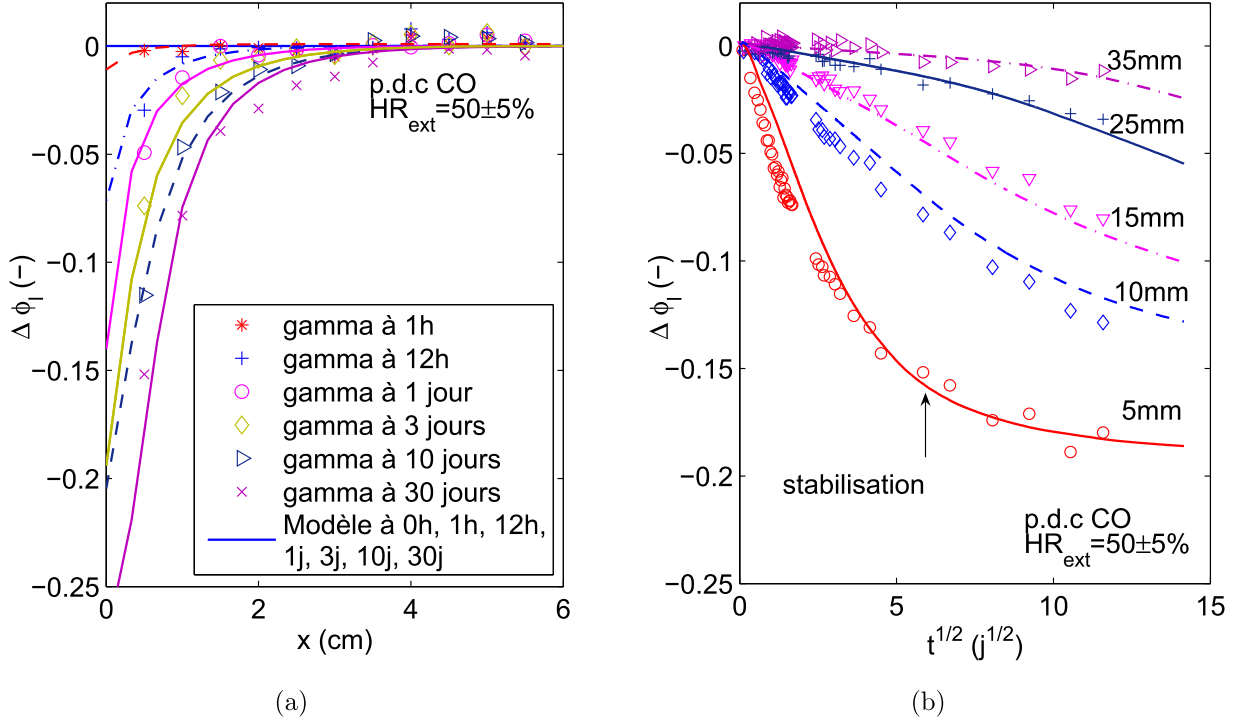


FIG. 6.8 : Profils de variation de la teneur en eau à différentes échéances (a) et cinétique de variation de la teneur en eau pour chaque point du profil depuis la surface séchant (b). Pâte de ciment CO soumise à une dessiccation précoce ($HR = 50 \pm 5\%$) après 24 heures de conservation endogène. Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par gammadensimétrie.

explications du paragraphe 6.4.2. Celle-ci est illustrée sur la figure 6.9 pour des mortiers de rapport E/C de référence égal à 0,4 (avec ou sans cendres volantes). Comme dans le cas des pâtes de ciment durcissantes (cf. figure 6.5), il est à noter que pour toutes les formules étudiées que la courbe $S(HR)$ s'élève lorsque l'hydratation du matériau progresse.

En outre, quand le sable est remplacé par des cendres volantes, les courbes de désorption entre les mortiers (avec ou sans cendres volantes) sont pratiquement identiques après 1 jour d'hydratation (cf. figure 6.9(a)) puisque les réactions pouzzolaniques ne sont pas activées. Le léger écart observé est dû à la différence de la masse volumique apparente du solide entre les deux mortiers (avec ou sans cendres volantes) car les masses volumiques du sable et des cendres volantes sont distinctes (cf. équation 6.29). Après 56 jours d'hydratation, la courbe de désorption de l'éprouvette (avec cendres volantes) passe au-dessus de celle de l'éprouvette de référence grâce à la production de nouveaux C-S-H par les réactions pouzzolaniques qui permettent un raffinement de la microstructure.

Quand les cendres volantes remplacent le ciment, la courbe de désorption de l'éprouvette avec cendres volantes CV(C) est en dessous de celle de l'éprouvette de référence après 1 jour d'hydratation (cf. figure 6.9(b)). Ce constat est expliqué par le manque de ciment dans l'éprouvette avec cendres volantes et donc à une plus faible quantité d'hydrates produits. De plus, la porosité de l'éprouvette avec cendres volantes est aussi plus élevée que celle de référence en raison de l'effet de dilution (cf. paragraphe 2.4.2). Après 56 jours d'hydratation, la courbe de désorption

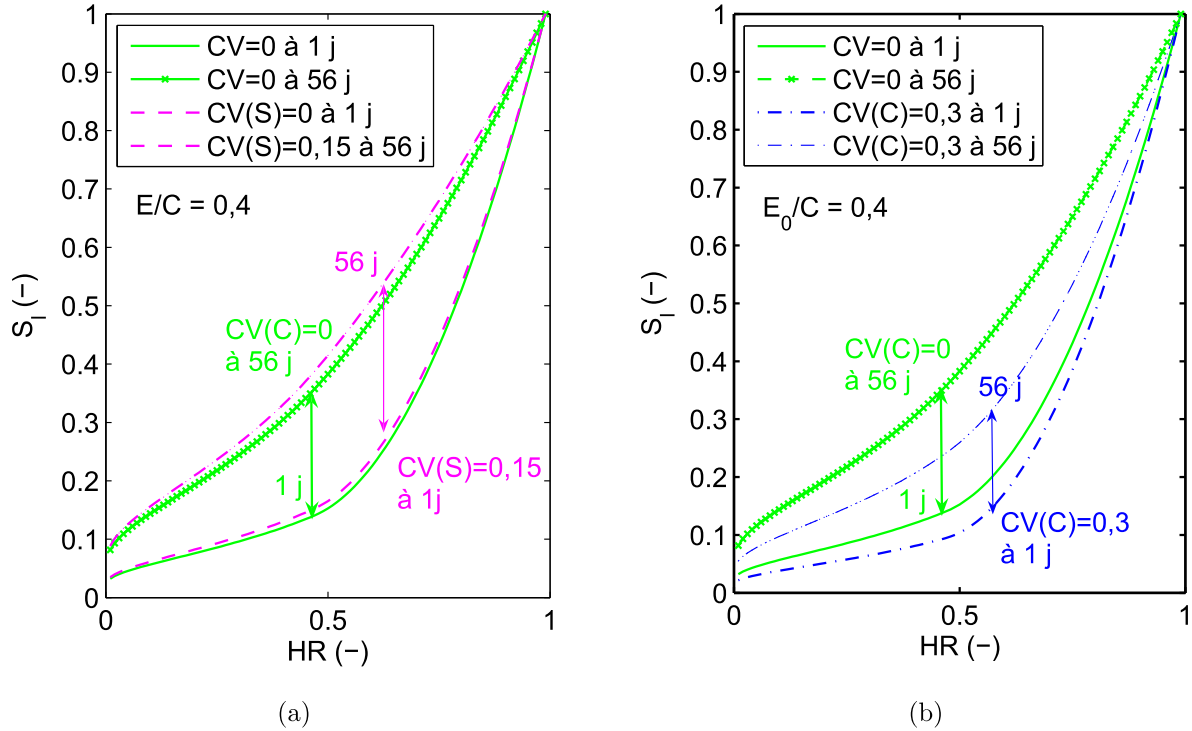


FIG. 6.9 : Évolution des courbes de désorption des mortiers de rapport E/C égal à 0,4. Remplacement du sable par des cendres volantes $CV(S) = 0,15$ (a) et remplacement du ciment par des cendres volantes $CV(C) = 0,3$ (b). Comparaison avec la formule sans cendres volantes $CV(C) = 0$.

de l'éprouvette avec cendres volantes reste toujours en dessous de celle de. En effet, pour un taux de remplacement élevé ($CV(C) = 0,3$) et malgré la production de C-S-H secondaires par les réactions pouzzolaniques, la quantité d'hydrates de la formule avec cendres volantes reste toujours inférieure à celle de l'éprouvette de référence après 56 jours d'hydratation. De plus, la porosité de l'éprouvette avec cendres volantes est toujours supérieure à celle de l'éprouvette de référence après 56 jours d'hydratation. Les réactions pouzzolaniques sont lentes et il nécessite des années pour voir une amélioration notable de la microstructure.

Dans un second temps, on propose de simuler la cinétique de perte de masse des mortiers (avec et sans cendres volantes) à l'issue de 24 heures de cure sous conditions endogènes. Le choix s'est porté sur les formules de mortier de rapport E/C de référence égal à 0,4 sans cendres volantes ($CV(C) = 0$) et avec cendres volantes ($CV(C) = 0,3$).

On suppose qu'après 56 jours de conservation endogène, la maturation des mortiers est quasiment stabilisée afin de pouvoir ajuster la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide par analyse inverse de la cinétique de séchage. Le résultat de ce fittage, ainsi que les valeurs de K_l , sont présentés sur la figure 6.10 (de gauche). On remarque une excellente concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux permettant l'ajustage.

En connaissant les valeurs de porosité accessible à l'eau mesurées après 1 jour ϕ_0 et après 56 jours de conservation ϕ , il est possible de déterminer la valeur de la perméabilité initiale K_l^0 au moment du décoffrage à partir de l'équation (4.27) de van Genuchten et sur la base du coefficient

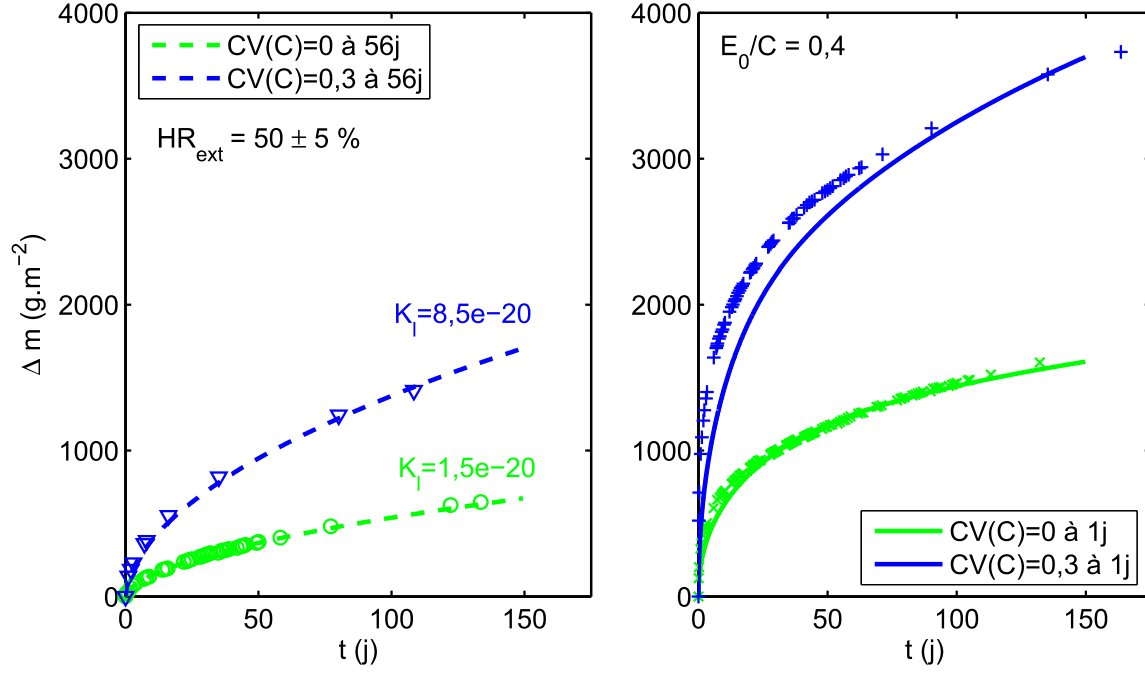


FIG. 6.10 : Mortiers de $E/C = 0,4$ de référence sans cendres volantes et avec cendres volantes $CV(C) = 0,3$. Résultats du fittage de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide à partir des cinétiques de séchage sur matériaux durcis (a) et cinétiques de perte de masse des à l'issue d'une cure endogène de 24 heures (b).

K_l du matériau durci. Les paramètres utilisés pour cette modélisation sont résumés dans le tableau 6.3. On remarque une faible variation de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide entre 1 jour et 56 jours d'hydratation. Ceci tient au fait que la relation de van Genuchten induit une faible variabilité de K_l en fonction de la porosité comme souligné dans le paragraphe 4.4.2.4.

Données d'entrée	$CV(C)=0$	$CV(C)=0,3$
ϕ (%)	0,16	0,19
ϕ_0 (%)	0,21	0,23
K_l^0 (10^{-20}m^2)	2,8	13,76
S_l^0 (-)	0,93	0,91

TAB. 6.3 : Caractéristiques physico-chimiques des mortiers $CV(C)=0$ et $CV(C)=0,3$ à l'issue d'une cure endogène pendant 24 heures.

La perte de masse après 1 jour de cure est ainsi simulée et est comparée avec les mesures expérimentales sur la figure 6.10 (de droite). Il est observé que le modèle prédit convenablement la cinétique de perte de masse dès 1 jour de cure. Cependant, le modèle tend à sous-estimer légèrement la perte de masse au début du séchage, surtout dans le cas du remplacement du ciment par des cendres volantes. De fait, le remplacement du ciment par des cendres volantes à ce taux de 30 % résulte en un rapport E/C effectif très fort (0,57) et donc en une matrice dont la microstructure est très grossière au jeune âge. Tant que le matériau n'a pas atteint sa maturité et que l'activité pouzzolanique n'est pas encore activée, la migration d'eau vers l'extérieur pourrait être accentuée par la présence d'auréoles de transition dont l'existence n'est

pas prise en compte dans notre modélisation. De plus, comme il a été souligné au-dessus, il est possible que la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide soit sous-estimée au jeune âge du fait de l'emploi de la loi de van Genuchten.

6.6.2 Profils du degré d'hydratation

Afin de démontrer l'influence de la dessiccation sur l'hydratation, on présente sur les figures 6.11, 6.12 et 6.13 des profils de degré d'hydratation dans le cas des pâtes CO, CN et CP conservées pendant 24 heures et soumises à une dessiccation à $HR = 50 \pm 5 \%$. Les résultats numériques obtenus après différentes durées de séchage (1, 3, 7, 14, 28, 56, 120 et 200 jours) sont indiqués et sont comparés avec les profils du degré d'hydratation mesurés par analyse thermogravimétrique pour chaque matériau et pour différentes échéances (cf. paragraphe 5.5.2). La courbe simulée qui correspond à l'échéance de mesure par ATG est notée en gras (CO après 200 jours, CN après 14 jours et CP après 28 jours de dessiccation).

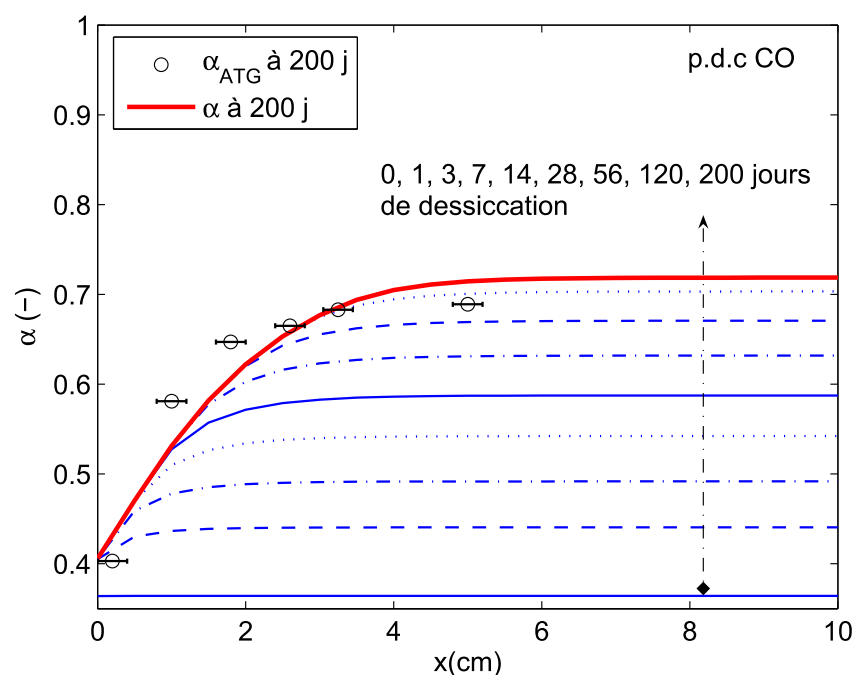


FIG. 6.11 : Profils du degré d'hydratation des pâtes de ciment CO conservées pendant 24 heures et après différentes échéances de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique.

La concordance entre l'allure générale des profils du degré d'hydratation simulés et des profils expérimentaux indique la pertinence de la modélisation menée entre chimie et transferts hydriques. La modélisation permet de valider en retour l'exactitude de la correction qui a été effectuée dans le calcul du degré d'hydratation en tenant compte de l'état de carbonatation en surface (cf. paragraphe 5.5). On remarque clairement que le séchage rend le profil d'hydratation fortement hétérogène.

Quand le E/C est fort, le séchage influence en profondeur l'hydratation du matériau. Au bout de 200 jours de dessiccation la profondeur affectée par le séchage est de l'ordre de 4,5 cm

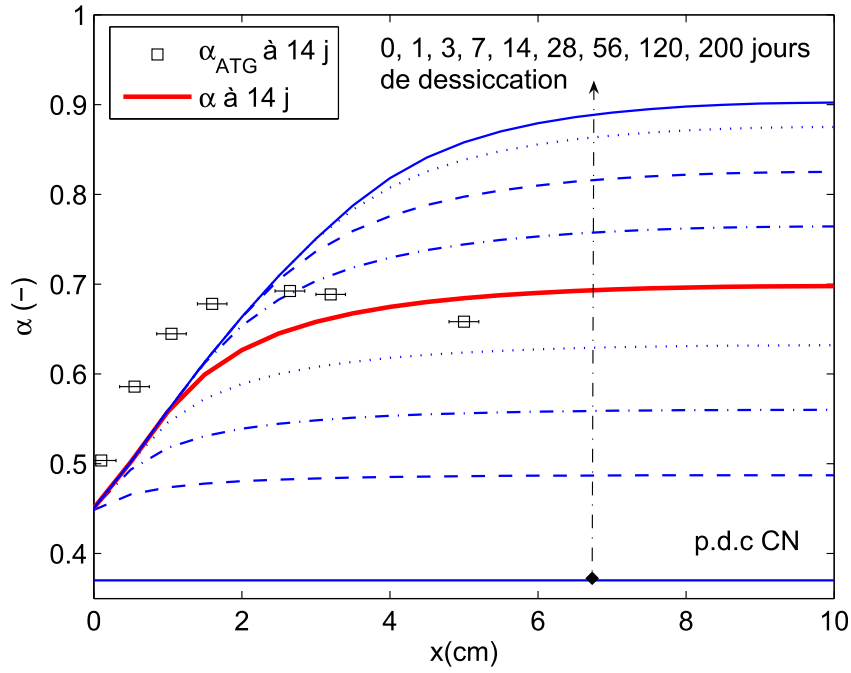


FIG. 6.12 : Profils du degré d'hydratation des pâtes de ciment CN conservées pendant 24 heures et après différentes échéances de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique.

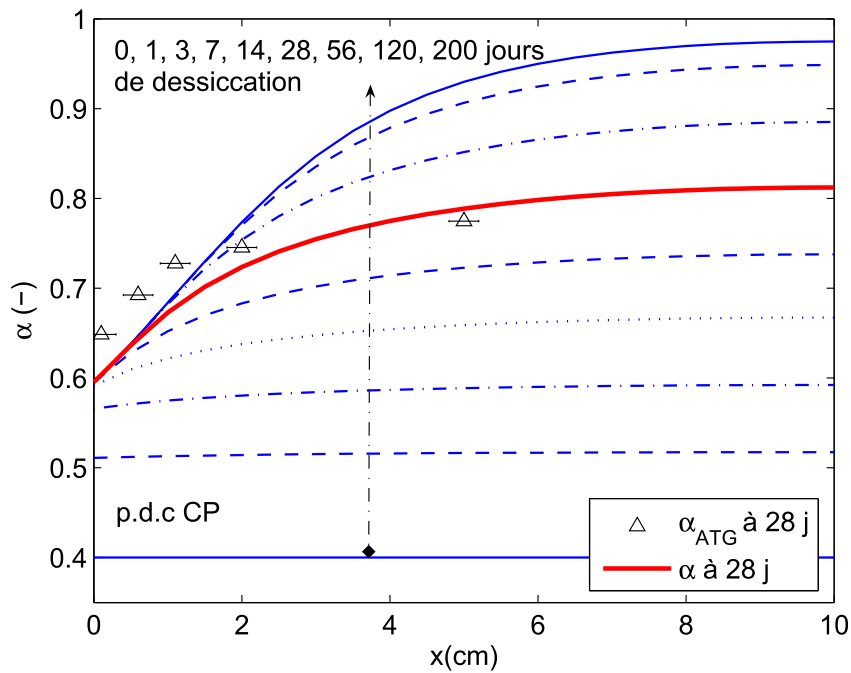


FIG. 6.13 : Profils du degré d'hydratation des pâtes de ciment CP conservées pendant 24 heures et après différentes échéances de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique.

pour la pâte CO et 6,5 cm pour la pâte CN. L'effet du couplage se ressent quasiment sur toute l'épaisseur de l'éprouvette CP (10 cm). De fait, grâce à une perméabilité et une porosité importante, la migration d'eau est favorisée dans le cas de la pâte CP qu'il l'est dans le cas des

pâtes CN et CO.

Par ailleurs, l'effet hydro-désactivation se traduit différemment pour chaque pâte de ciment. Tandis que l'hydratation de la zone en surface des pâtes CO et CN est quasiment bloquée après 1 jour de séchage du fait du départ d'eau libre, elle se poursuit jusqu'à 3 jours de dessiccation dans le cas de la pâte CP. La réserve d'eau libre très abondante au sein de la pâte CP explique que ce matériau puisse continuer sa maturation pour une durée plus longue et que son processus d'hydratation est moins affecté par le séchage.

6.6.3 Profils de porosité

La figure 6.14 représente les profils simulés de porosité des pâtes CO, CN et CP obtenus après 200 jours de dessiccation précoce. Les matériaux sont initialement conservés sous conditions endogènes pendant 24 heures. Ces profils numériques sont comparés avec les profils de porosité mesurés par gammadensimétrie (cf. paragraphe 5.7).

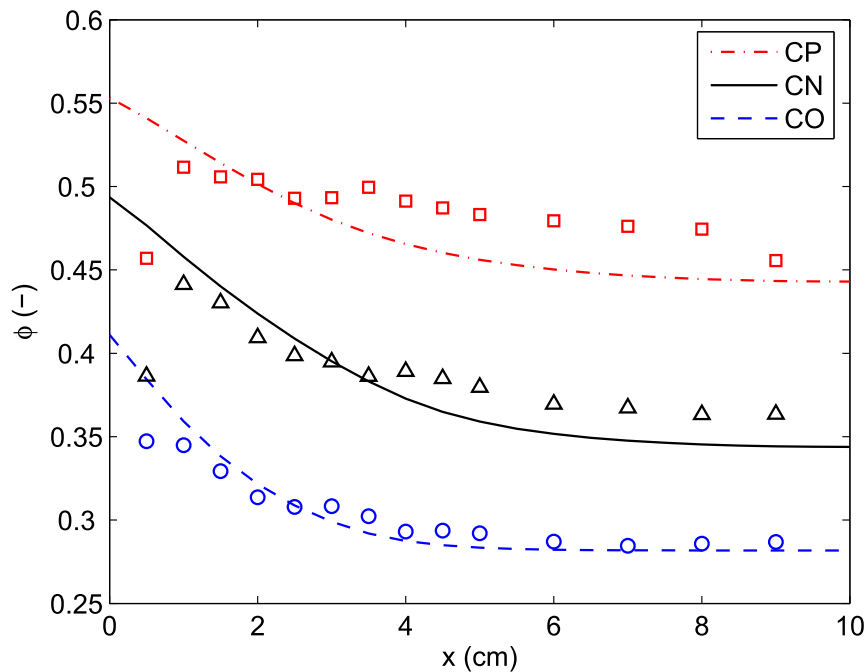


FIG. 6.14 : Profils de porosité obtenus sur les pâtes de ciment CO, CN et CP curées pendant 24 heures et après 200 jours de dessiccation ($HR = 50 \pm 5 \%$). Résultats numériques et valeurs expérimentales mesurées par gammadensimétrie.

Par rapport aux mesures de porosité obtenues par gammadensimétrie, le modèle fournit une bonne prédiction de la porosité depuis la surface séchant vers le cœur, à l'exception de la proche surface qui est carbonatée et qui montre expérimentalement une chute brutale de porosité. Ceci prouve que la modélisation simplifiée de l'hydratation est adaptée pour appréhender la maturation des pâtes étudiées. En outre, comme l'évolution de la porosité est liée linéairement à l'évolution du degré d'hydratation par l'équation (3.76), il est normal d'observer que le gradient de porosité atteigne une profondeur équivalente à celle atteinte par le degré d'hydratation.

Si on observe maintenant une zone équivalente à la zone d'enrobage (~ 4 cm), il semble que plus le E/C soit faible, plus le gradient de porosité y est accentué. Ce constat est en accord avec

l'observation faite à partir des points expérimentaux (cf. paragraphe 5.6.2). Du fait du manque d'eau, l'hydratation de la zone en surface des éprouvettes de faible E/C est rapidement freinée tandis que celle des éprouvettes de fort E/C est beaucoup moins affectée, ce qui adoucit le gradient de porosité dans cette zone.

Il faut ainsi envisager une dégradation des propriétés de durabilité au niveau de la surface des éprouvettes où une porosité plus grande risque de favoriser la pénétration d'agents agressifs, notamment dans le cas des formules de faible E/C que l'on veut viser pour obtenir une classe de durabilité élevée (cf. guide AFGC [13]).

6.6.4 Etude de sensibilité

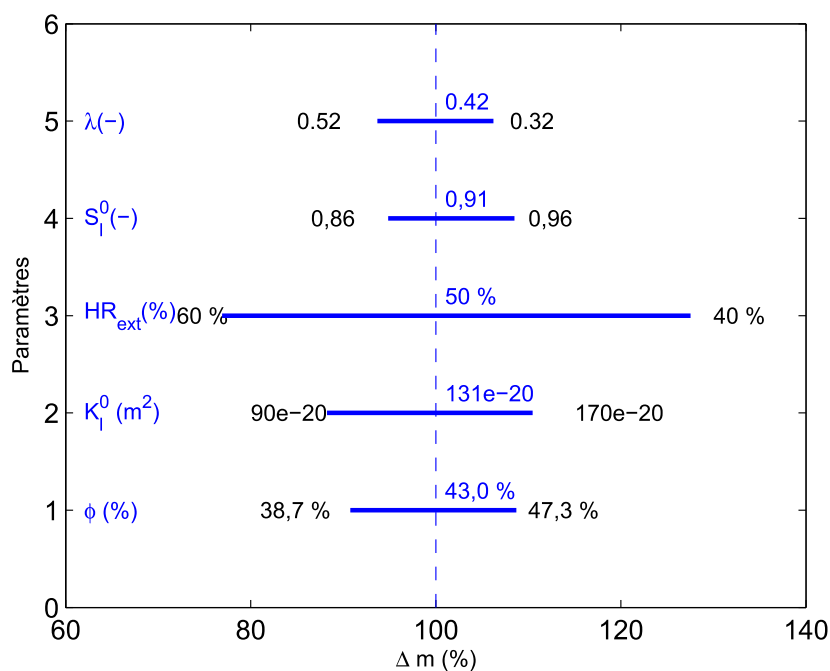
Dans le but d'analyser l'importance relative des différentes données d'entrée du modèle sur les résultats numériques, une étude de sensibilité a été menée. Les paramètres sur lesquels une variabilité peut peser sont :

1. la porosité du matériau à l'issue du décoffrage,
2. la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide du matériau à l'issue du décoffrage,
3. l'humidité relative externe,
4. l'état hydrique à l'issue du décoffrage (ou le taux de saturation initial),
5. la quantité d'eau consommée par l'hydratation complète d'un gramme de ciment,
6. la durée de cure.

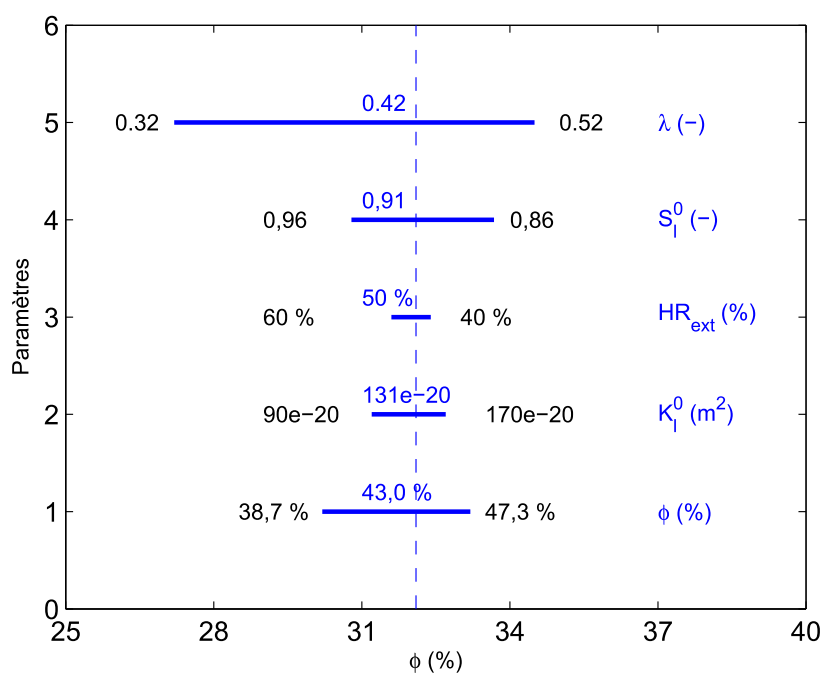
Les paramètres 1, 2, 4 et 6 sont des paramètres de type « matériau », le paramètre 3 est un paramètre environnemental, seul le paramètre 5 est un paramètre du modèle. Différentes sources d'erreur sont possibles dans l'estimation de ces paramètres. Les études consistent à analyser séparément les effets d'une variation de chacun de ces paramètres d'entrée (par rapport à sa valeur moyenne) sur la perte de masse et la porosité moyenne au niveau des 4 premiers centimètres depuis la surface séchante d'une éprouvette de pâte de ciment CO conservée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation précoce à $HR = 50 \%$ pendant 200 jours. Cette pâte a été choisie pour cette étude en raison de son faible rapport E/C et du fait qu'elle est très sensible aux couplages entre hydratation et séchage.

Les valeurs moyennes utilisées pour cette analyse de sensibilité sont celles qui ont été données dans le tableau 6.2. L'humidité relative externe varie dans une fourchette absolue de l'ordre de $\pm 10 \%$. Le taux de saturation à l'issue de la conservation endogène de 1 jour varie dans un intervalle plus faible de $\pm 5 \%$. On suppose aussi que la porosité représente une variation relative de 10% . Les variations sur la quantité d'eau consommée par l'hydratation complète d'un gramme de ciment λ et sur la perméabilité K_l^0 sont fixées de manière suivante : on considère que λ peut fluctuer entre 0,32 et 0,52 et on prend une variation relative sur K_l^0 de $\pm 30 \%$.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 6.15. La perte totale de masse à 200 jours est normalisée par rapport à la perte correspondant aux paramètres moyens. On peut noter sur la figure 6.15(a) que l'humidité relative externe joue un rôle déterminant sur la perte de masse totale. Par contre, une variation entre 40 et 60 % de humidité relative externe ne joue



(a)



(b)

FIG. 6.15 : Pâte de ciment CO curée pendant 24 heures et soumise à une dessiccation précoce pendant 200 jours. Effet de la variabilité des données d'entrée du modèle sur la perte totale de masse (a) et sur la porosité moyenne (b) de la zone en surface (4 premiers cm).

qu'un rôle mineur sur la porosité moyenne de la zone en surface. De fait, dans le cas de la pâte CO, une humidité externe inférieure ou égale à de 60 % suffit pour arrêter très rapidement l'hydratation de la zone en surface et donc de rendre la porosité dans cette zone élevée. Le fait

de baisser HR en dessous de 60 % n'a pas plus d'influence sur la porosité du matériau.

L'importance du taux de saturation à l'issue de l'auto-dessiccation vis-à-vis de la structuration du matériau est à noter. Une baisse de 5 % de ce paramètre n'a que peu d'influence sur la perte de masse totale (l'écart entre les humidités interne et externe est réduit) mais cela suffit pour donner lieu à une porosité nettement plus élevée dans la zone d'enrobage. L'hydratation du matériau est très sensible dans le domaine des basses humidités relatives régnant dans les pores à l'issue de l'auto-dessiccation. En abaissant l'humidité relative interne initiale à l'issue de décoffrage, l'influence du séchage est donc nettement plus marquée et la teneur en eau du matériau atteint beaucoup plus rapidement la valeur critique qui bloque l'hydratation.

D'autre part, une variation λ entre 0,32 et 0,52 (ce qui est équivalent à une variation de ± 25 % en relatif par rapport à sa valeur moyenne de 0,42) résulte en une variation relative de perte de masse faible (± 5 % cf. figure 6.15(b)). Par conséquent, la quantité d'eau chimiquement consommée influence peu la perte totale de masse. Ainsi, dans l'équation de bilan de masse (6.24), le terme source de consommation d'eau a peu d'influence sur l'évolution de l'état hydrique par rapport à l'effet des transferts. En revanche, le coefficient λ joue un rôle important sur l'hydratation de la zone d'enrobage. Combiné avec le départ d'eau par séchage, cette consommation d'eau d'origine chimique peut contribuer activement à la baisse de l'humidité interne, ce qui a pour conséquence de freiner plus rapidement l'hydratation. Ainsi, un coefficient λ plus important résulte en un degré d'hydratation plus faible et donc une porosité plus élevée en surface.

Enfin, on note que la porosité initiale et la perméabilité à l'eau liquide à l'issue de la conservation ont un même niveau d'influence sur la perte de masse et sur la porosité de la zone d'enrobage.

L'influence de la durée de cure sur le gradient de porosité est présentée sur la figure 6.16. Il s'agit d'une pâte de ciment CO, soumise à une dessiccation $HR = 50$ % après différentes durées de cure. On remarque qu'une cure prolongée permet de réduire considérablement le gradient de porosité, mais également la profondeur atteinte par ce gradient. Cependant, même après 30 jours de cure, un gradient de porosité, même s'il est faible, persiste toujours comme ce que l'on a pu observer expérimentalement par gammadensimétrie (cf. paragraphe 5.6.1).

Il est proposé dans la suite d'appliquer le modèle dans le cas d'une formule de béton afin d'identifier une durée de cure minimale qu'il faut prévoir pour assurer une porosité (indicateur principal de durabilité, cf. paragraphe 1.5.3) suffisante de la zone d'enrobage et d'éviter que la dessiccation précoce du parement ait pour conséquence que la classe de durabilité visée pour le béton soit abaissée (cf. guide AFGC [13]).

6.6.5 Exemple d'application du modèle dans le cas d'un béton

La modélisation des couplages entre hydratation et séchage a été mise en œuvre dans le cas des pâtes de ciment et des mortiers sans restriction particulière au niveau de la formulation. Ceci signifie que le modèle peut être applicable pour une formule de béton.

L'étude dans ce paragraphe consiste à tester le modèle sur une formule de béton nommé M30CV qui se compose du ciment CEM I de Saint Vigor et des mêmes cendres volantes que celles de

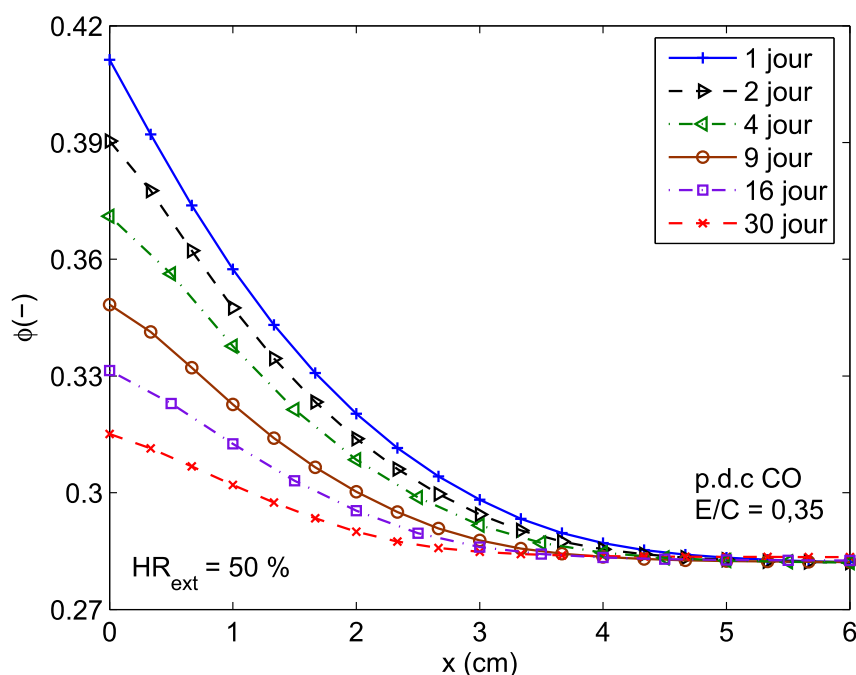


FIG. 6.16 : Influence de différentes durées de cures sur les profils de porosité pour une pâte de ciment CO soumise à une dessiccation précoce à $HR = 50 \%$ pendant 200 jours.

cette étude (cf. caractéristiques du paragraphe 2.2.1). La formulation du béton est fournie dans le tableau 6.4. Deux paramètres clés, servant à la description des transferts hydriques y sont aussi indiqués : la porosité accessible à l'eau qui est mesurée sur un échantillon âgé et la perméabilité du matériau qui est déterminée par analyse inverse des cinétiques de séchage sur matériau durci (cf. figure 6.17(a)).

Matériau	C (kg.m^{-3})	G (kg.m^{-3})	CV (kg.m^{-3})	E (kg.m^{-3})	ϕ_{∞}	K_l (m^2)
M30CV	223	1874	95	166	0,126	$2,2 \cdot 10^{-20}$

TAB. 6.4 : Caractéristiques du béton M30CV.

Selon le guide AFGC portant sur la mise en œuvre d'une approche performantielle et predictive de la durabilité des ouvrages [13], la porosité du matériau fait partie des indicateurs généraux de durabilité. La porosité de ce béton après 90 jours de cure lui confère une « classe » de durabilité moyenne vis-à-vis de la corrosion des armatures (porosité variant entre 12 et 14 %).

Une simulation est procédée dans le but d'étudier l'influence de la durée de cure sur la porosité de ce béton après 90 jours d'exposition à une ambiance stabilisée à $HR = 50 \%$. Le résultat de ces simulations est fourni sur la figure 6.17(b).

Il est observé que, dans le cas où une cure de 1 jour est pratiquée, la couche de béton jusqu'à environ 1 cm de profondeur a une porosité supérieure à 14 % au bout de 90 jours d'exposition. Cette couche passe donc d'une classe de durabilité moyenne à faible. Si on effectue une cure de 2 jours, seule la zone jusqu'à une profondeur de 0,5 cm sera affectée. Une cure de 5 jours permet d'assurer que la porosité du matériau se situe complètement dans la classe de durabilité moyenne qui est prévue.

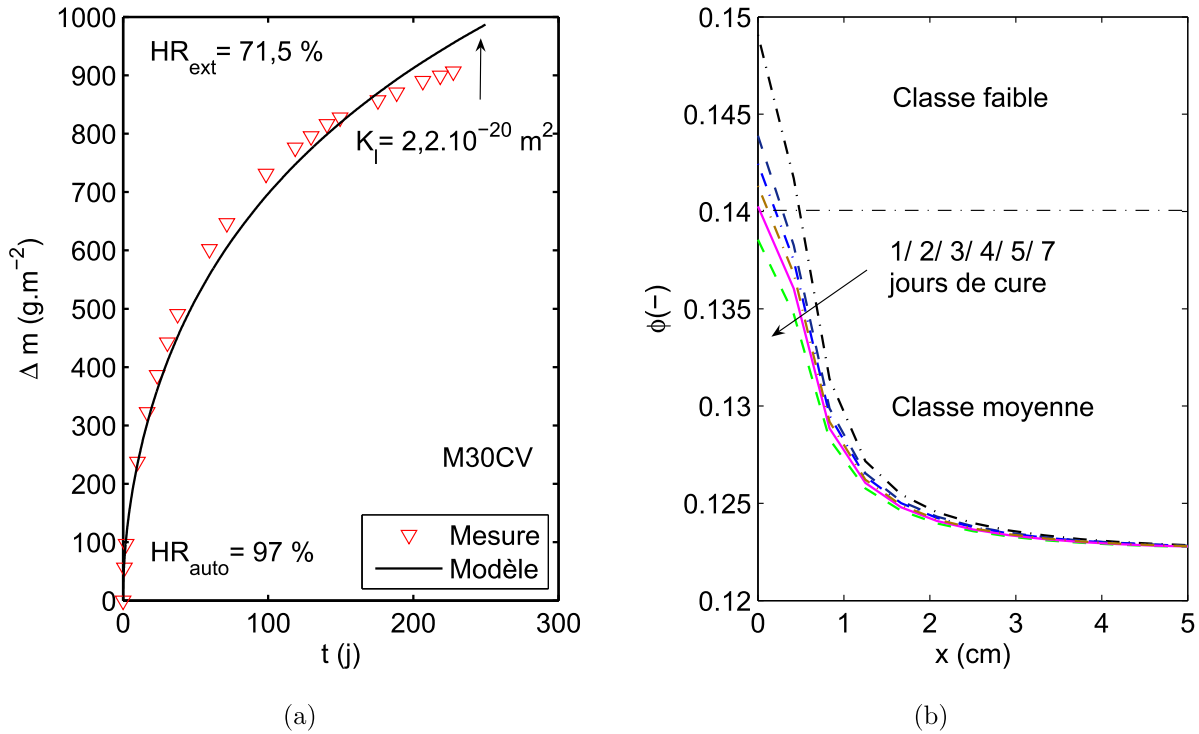


FIG. 6.17 : Béton M30CV. Fittage de la perméabilité à l'eau liquide sur matériau très âgé (a) et influence de différentes durées de cure sur les profils de porosité du béton M30CV après 90 jours d'exposition à une humidité relative de 50 % (b).

6.7 Conclusion

Ce travail a permis de développer un modèle couplant l'hydratation et le séchage. Par rapport aux modèles numériques existants, l'originalité de ce travail est, d'une part, une description de la cinétique d'hydratation par un processus contrôlé par la diffusion qui gouverne la cinétique d'hydratation du ciment après décoffrage. D'autre part, l'évolution de tous les paramètres de transfert hydrique est prise en compte, à savoir celle de la porosité, des perméabilités intrinsèque et relative à l'eau liquide, et surtout celles des isothermes de désorption. Ces dernières évoluent en chaque point du matériau en fonction de la quantité d'hydrates et de la porosité.

Il est aussi possible de prendre en compte l'évolution des courbes de désorption en intégrant la présence des cendres volantes dont l'ajout s'accompagne systématiquement d'un effet de dilution et d'une consommation de la portlandite pour former sur le long terme de nouveaux hydrates de type C-S-H. Cependant, dans le cas des mortiers contenant des cendres volantes, un effort devra encore être porté pour mieux prédire l'évolution des paramètres de transfert au cours de la structuration du matériau. Il s'agit notamment de la porosité, mais surtout de la perméabilité, en sachant que l'activité pouzzolanique des cendres volantes résulte en un raffinement de la microstructure et donc modifie l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide.

L'effet dit de l'hydro-désactivation a pu également être pris en compte dans le couplage grâce à l'évolution des courbes de désorption pour lier l'humidité relative qui bloque l'hydratation à la teneur en eau du matériau.

Le modèle proposé a été validé à partir de suivis de perte de masse effectués sur des pâtes de ciment et sur des mortiers soumis à une dessiccation précoce dès 24 heures de cure. De plus, dans le cas des pâtes de ciment, une très bonne concordance a été observée entre les profils hydriques correspondant à la variation de la teneur en eau au sein du matériau et ceux expérimentalement observés par gammadensimétrie. En outre, une confrontation entre les simulations et des mesures portant sur les profils générés par la dessiccation précoce a été entreprise. Un gradient de porosité et d'hydratation plutôt raide est obtenu dans le cas de la pâte CO (faible E/C), tandis que pour les pâtes CN et CP de fort E/C , ce gradient est plus adouci, mais atteint une profondeur plus importante, ce qui a pu être observé expérimentalement dans le chapitre précédent. L'interaction entre la chimie et le transfert hydrique est très marquée dans le cas de la pâte CO, alors que pour CP l'hydratation est quasiment découplée des phénomènes de transfert.

Un exemple d'application du modèle dans le cas d'une formule réelle de béton contenant des cendres volantes a été présenté. Il s'agissait de déterminer la durée de cure minimale qui permet de ne pas trop dégrader la porosité de la zone d'enrobage du matériau qui est un indicateur principal de durabilité.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif d'étudier les interactions entre la maturation et les transferts hydriques au sein des matériaux cimentaires après le décoffrage. Il s'agissait :

- en premier lieu, d'analyser en détails les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu lors de l'hydratation des matériaux cimentaires sous conditions endogènes (avant le décoffrage),
- en deuxième lieu, d'étudier les transferts d'humidité au travers des matériaux cimentaires,
- enfin, de proposer une modélisation des couplages entre hydratation et séchage.

Ainsi, du programme de recherche divisé en trois parties distinctes et des résultats détaillés mis en évidence dans chaque chapitre, seuls les points principaux sont relevés dans cette conclusion.

Étude sur l'hydratation des matériaux cimentaires

En premier lieu, en se basant sur une étude bibliographique approfondie sur les modèles d'hydratation des matériaux cimentaires, on a présenté un modèle semi-analytique décrivant l'hydratation de matériaux à base de ciment CEM I sous conditions de conservation endogène. L'hydratation a été considérée étape par étape sur le plan des cinétiques chimiques et ceci pour chaque phase du clinker : induction, nucléation-croissance et diffusion à travers la couche d'hydrates. Les deux premiers mécanismes voient leur vitesse augmenter dans le temps à la différence du dernier. Une confrontation avec des cinétiques expérimentales tirées de la littérature a été effectuée afin de calibrer les paramètres de notre modèle. Le modèle a mis l'accent sur la description de l'évolution temporelle de grandeurs « macrochimiques » : teneurs des différents hydrates (portlandite, C-S-H, ettringite, monosulfoaluminates, etc.), porosité et contraction d'origine chimique. Les effets conjoints pris en compte sur la cinétique d'hydratation sont : l'exothermie des réactions (thermo-activation), la consommation d'eau (hydro-désactivation) et la distribution de la taille des grains du ciment (granulométrie). La sensibilité de ce modèle, vis-à-vis de la variation du rapport C/S des C-S-H, a été analysée afin d'orienter et de valider notre choix d'une stoechiométrie constante adaptée pour les C-S-H ($C/S = 1,7$). Ce modèle a été validé à partir d'une confrontation avec des résultats tirés de la littérature et avec ceux d'une campagne d'essais réalisée au LCPC.

En deuxième lieu, il a été proposé une modélisation de l'activité pouzzolanique. Les données d'entrée sont la teneur en portlandite (CH) produite par l'hydratation du ciment (dépendant donc du degré d'hydratation) et la quantité initiale de cendres volantes (fournie par la formulation du matériau). La consommation de CH et de cendres volantes par les réactions pouzzolaniques a été modélisée par une équation de cinétique chimique non linéaire. On a confronté cette modélisation avec des résultats de la littérature. Cette validation s'est avérée concluante.

D'autre part, un travail expérimental a été également conduit sur des pâtes de ciment de différents E/C afin de valider le modèle développé sur la base de l'évolution du degré d'hy-

dratation en fonction du temps. Il a été mené le suivi des changements microstructuraux par mesure de la porosité accessible à l'eau et par porosimétrie par intrusion de mercure. À la suite d'une analyse des résultats, une loi reliant l'évolution de la porosité au degré d'hydratation a été proposée.

Enfin, l'incorporation des cendres volantes dans le matériau a été étudiée à partir d'expériences sur mortiers avec différents taux de remplacement du ciment ou du sable par les cendres volantes. Le remplacement du sable (inerte) par des cendres volantes constitue une originalité car il permet notamment de mettre en évidence l'impact de l'action pouzzolanique sur la microstructure. On a suivi l'évolution de la porosité et des changements microstructuraux par mesure de la porosité accessible à l'eau et par porosimétrie par intrusion de mercure. L'évolution de la résistance à la compression des éprouvettes a également été mesurée. Il est confirmé que de l'incorporation des cendres volantes au ciment (que ce soit le remplacement du ciment ou du sable) en résulte un gain de résistance à long terme (jusqu'à 15 % en plus au bout de 100 jours d'hydratation pour le cas de remplacement du sable, par rapport à la formule sans cendres volantes). D'autre part, l'activité pouzzolanique, une fois déclenchée, permet d'améliorer largement les paramètres de transfert grâce à une microstructure plus fine et à une connectivité du réseau poreux réduite. En plus, il s'est avéré que l'action pouzzolanique des cendres volantes avait lieu sans modification considérable de la porosité accessible à l'eau. Cette information a été intégrée dans la modélisation couplant hydratation et séchage dans le cas où des cendres volantes sont incorporées au matériau.

Modélisation du séchage des matériaux cimentaires

À partir de modèles de transfert hydrique développés dans la littérature, une modélisation simplifiée a été mise en œuvre où la pression du gaz au sein du matériau est supposée constante et égale à la pression atmosphérique, et où le transport darcéen de la phase vapeur est négligée devant son transport diffusif sous l'hypothèse d'une distinction entre K_g et K_l ($K_g > K_l$). De fait, un calcul avec un modèle complet (multi-phasique) a donné les mêmes pertes de masse que celles obtenues à partir du modèle simplifié, ce qui a permis de valider nos hypothèses simplificatrices. Une telle approche simplifiée est satisfaisante pour décrire le séchage et surtout pour être facilement couplée avec le modèle d'hydratation développé.

D'autre part, la perméabilité relative à l'eau liquide a été calculée numériquement par le modèle de Mualem qui offre une description correcte du comportement hydrique des matériaux cimentaires quel que soit le chemin hydrique parcouru (adsorption ou désorption). Il a été aussi mis en évidence que l'expression analytique de van Genuchten (souvent utilisée à tort dans la littérature pour caler les données expérimentales en désorption) n'est en fait, applicable que dans le cas de l'adsorption car cette expression entraîne une surestimation de la perméabilité relative en désorption.

Enfin, afin de mieux prendre en compte des conditions aux limites, les conditions portant sur l'humidité relative en surface (de type Dirichlet) ont été remplacées par les conditions portant sur les flux d'eau (de type Neumann). Ce raffinement permet de mieux décrire la perte d'eau des éprouvettes de béton soumises à une dessiccation depuis un état quasi-saturé à l'issue de l'auto-dessiccation (cas des forts E/C).

En utilisant le suivi de la distribution des tailles de pore par porosimétrie par intrusion de mercure, on a estimé sur des pâtes de ciment la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l par un modèle de percolation (Katz-Thompson II) et par un calcul analytique (Aït-Mokhtar *et al.*). En outre, pour des pâtes de ciment durcies dont la structuration est stabilisée, la perméabilité à l'eau liquide a été aussi déterminée par analyse inverse des cinétiques de séchage à partir d'un modèle décrivant les transferts hydriques. On a obtenu une bonne concordance entre les méthodes analytiques utilisées mais également entre les résultats analytiques obtenus et ceux par analyse inverse.

Il a été proposé une loi d'évolution de la perméabilité du matériau en fonction de son degré d'hydratation (mesures de K_l à partir de la méthode Katz-Thompson II pour différents âges).

Modélisation des couplages entre hydratation et séchage

Le modèle d'hydratation a été couplé au le modèle simplifié décrivant les transferts hydriques pour décrire le phénomène de dessiccation précoce. L'hydratation a été décrite par un processus de diffusion qui est le phénomène actif après le décoffrage.

En premier lieu, le couplage repose sur la compétition interne entre la perte d'eau libre par séchage et sa consommation par auto-dessiccation lors de l'hydratation. Pour cela, une loi d'hydro-désactivation a été mise en œuvre. Elle consiste à freiner la cinétique d'hydratation au fur et à mesure que l'eau est consommée jusqu'à arrêter complètement cette cinétique quand l'humidité relative interne chute en-dessous de 70 %. Pour relier cette humidité relative critique à une teneur en eau critique du matériau correspondant à l'arrêt de l'hydratation, un modèle a été développé permettant de prédire les courbes de désorption en fonction du degré d'hydratation et de la porosité. Ce modèle est très utile car il permet en particulier de connaître en chaque point du matériau en cours de durcissement la teneur en eau (ou le taux de saturation) en fonction de son humidité relative interne, de son degré d'hydratation et de sa porosité. Ce type d'information est impossible à obtenir expérimentalement à partir des isothermes de désorption car la durée d'essai implique d'avoir recours à un matériau mature.

En deuxième lieu, on a fait appel à des lois empiriques (déterminées sur la base d'une campagne expérimentale) qui relient l'évolution de la porosité et de la perméabilité au degré d'hydratation afin de prendre en compte l'influence de la structuration progressive du matériau sur les paramètres de transfert après le décoffrage.

En troisième lieu, une modélisation a été entreprise pour tenir compte de la présence des cendres volantes dont l'ajout s'accompagne d'un effet dit de dilution et qui consomment la portlandite pour former sur le long terme des C-S-H. Cette réaction sollicite une faible quantité d'eau qui a été négligée dans la modélisation. Elle a principalement pour effet un raffinement de la microstructure qui a d'ailleurs été pris en compte au travers de l'évolution des courbes de désorption, ainsi que de l'évolution de K_l .

Parallèlement, une vaste campagne expérimentale a été réalisée sur des échantillons qui étaient soumis à une dessiccation dans une ambiance contrôlée en température et en humidité relative, après différentes durées de cure. Les matériaux testés sont de formule très variée (pâtes de ciment à base de CEM I de différents E/C , mortiers contenant des cendres volantes en remplacement

du ciment ou du sable, etc.). La campagne avait pour but d'évaluer l'influence de la formulation du matériau (rapport E/C , taux de substitution des cendres volantes au ciment ou au sable) et de la durée de cure sur le couplage entre hydratation et séchage. L'effort a été porté sur l'utilisation de techniques expérimentales permettant le suivi de la dessiccation précoce à partir de profils obtenus par gammadensimétrie, par porosimétrie par intrusion de mercure et par analyse thermogravimétrique. La campagne a permis de mettre en évidence la dégradation des propriétés de durabilité du matériau provoquée par une dessiccation précoce : gradients de degré d'hydratation ainsi que des gradients de porosité et de la distribution poreuse. De surcroît, cette campagne a mis en valeur la technique de gammadensimétrie qui permet de suivre le départ d'eau libre (à travers les profils de teneur en eau) à différentes profondeurs du matériau, et ce en fonction du temps.

Finalement, les résultats expérimentaux ont été confrontés avec les données de sortie du modèle servant à décrire le couplage. Ce dernier a été validé, d'une part, par les mesures de perte de masse des pâtes de ciment et des mortiers soumis à une dessiccation à la suite d'une cure endogène de 24 heures. D'autre part, dans le cas des pâtes de ciment, la modélisation a retranscrit convenablement des profils hydriques par rapport aux suivis par gammadensimétrie. Une analyse menée à court terme a montré l'influence du régime évaporatif qui semble l'emporter sur le régime de transfert dans le matériau. Les dernières validations ont porté sur les profils de degré d'hydratation et de porosité obtenus sur les pâtes de ciment à diverses échéances d'exposition au séchage. La sensibilité et l'importance des différents paramètres ont été enfin examinées : la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide, la porosité, l'humidité relative d'environnement, la quantité d'eau consommée par l'hydratation complète d'un gramme de ciment et la durée de cure. Enfin, le modèle a été mis en pratique sur un béton ordinaire contenant des cendres volantes afin d'estimer la durée de cure nécessaire pour que l'augmentation de porosité (indicateur de durabilité) de la zone d'enrobage ne dégrade pas la classe de durabilité du matériau initialement prévue par l'approche performantielle.

PERSPECTIVES

Sur le plan expérimental, l'étude des couplages entre hydratation et dessiccation pourra être complétée en étudiant l'influence d'autres conditions environnementales que peuvent subir les matériaux *in situ* en faisant varier la température ambiante, l'humidité relative et introduire la vitesse du vent, voire l'impact de l'ensoleillement, etc.

Une autre technique, l'Imagerie par Résonance Magnétique, permettrait de suivre les évolutions de la teneur en eau des matériaux cimentaires au cours de l'hydratation et d'analyser les dégradations physico-chimiques de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis au séchage. L'IRM devra être comparée avec les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Enfin, il est nécessaire d'étendre cette étude à d'autres additions minérales comme la fumée de silice qui présente un effet d'accélération sur l'hydratation du ciment du fait sa grande surface spécifique et surtout des laitiers qui mûrissent beaucoup plus lentement et peuvent avoir des graves conséquences sur la microstructure du matériau exposé si une dessiccation précoce a lieu.

Sur le plan de la modélisation, on pourrait mettre en œuvre, en se basant sur ce modèle de dessiccation, une description plus correcte du retrait de séchage lié à l'évaporation d'eau

après décoffrage du béton. Il s'agira également de quantifier la fissuration induite par ce retrait (couplage avec un modèle de fissuration).

En outre, il est préférable d'y inclure la variation de température issue d'une part du dégagement de chaleur d'hydratation (essentiellement dans le cas des structures massives), et d'autre part du refroidissement induit par l'évaporation d'eau (phénomène endothermique). Les variations de température du béton en cours de prise sont à l'origine d'un retrait thermique qui est associé à la rigidification du matériau et qui est susceptible d'entraîner sa fissuration.

On pourra aussi étudier sur le long terme comment au cours de la vie du matériau, les cycles d'humidification-séchage sont à même d'accroître la fissuration et la dégradation de la durabilité. En effet, un béton qui a séché à une humidité relative donnée, gonfle par la suite lorsqu'il est mis en présence d'eau de pluie ou d'une atmosphère ayant une humidité plus élevée. Cependant, le comportement hystérétique des matériaux cimentaires, entre la sorption et la désorption d'eau, justifie qu'une seule partie du retrait de séchage initial peut être récupérée lors de l'humidification (la partie réversible représente de 30 à 60 % du retrait de séchage).

Enfin, la modélisation dans le cadre de la thèse, développée dans un cadre déterministe, doit être étendue à un cadre probabiliste afin de considérer la variabilité importante des paramètres tels que la composition du ciment, les conditions aux limites d'exposition au séchage et bien d'autres perspectives d'avenir.

Bibliographie

- [1] P. Acker. Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physicochimique. *Rapport de recherche des LPC*, 152, 1988.
- [2] P. Acker and V. Michaud-Poupardin. Limiter la fissuration : conditions indispensables à la durabilité des structures en béton. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 238 :13–24, 2002.
- [3] P. Acker and F.-J. Ulm. Creep and shrinkage of concrete : physical origins and practical measurements. *Nuclear Engineering and Design*, 203 :143–158, 2001.
- [4] T. Adam, O. Kroggel, and P. Gruebl. Influence of the relative humidity on the hydration kinetics of concrete. In *2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering*, 2006.
- [5] M. Al-Fadhala and K.-C. Hover. Rapid evaporation from freshly cast concrete and the gulf environment. *Construction and Building Materials*, 15 :1–7, 2001.
- [6] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, P. Dumargue, and S. Sammartino. A new model to calculate water permeability of cement-based materials from MIP results. *Advances in Cement Research*, 14 :43–49, 2002.
- [7] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, and S. Sammartino. Analytic modelling and experimental study of the porosity and permeability of a porous medium - Application to cement mortars and granitic rock. *Magazine of Concrete Research*, 51 :391–396, 1999.
- [8] C. Atis. Heat evolution of high-volume fly ash concrete. *Cement and Concrete Research*, 32 :751–756, 2002.
- [9] M. Avrami. Kinetics of phase change : I. General theory. *Journal of Chemical Physics*, 7 :1103–1112, 1939.
- [10] M. Azenha, K. Maekawa, T. Ishida, and R. Faria. Drying induced moisture losses from mortar to environment. Part 1. Experimental research. *Materials and Structures*, 40 :801–811, 2007.
- [11] F. Barberon, J. Korb, D. Petit, V. Morin, and B. Bermejo. Probing the surface area of a cement-based material by nuclear magnetic relaxation dispersion. *Physical Review Letters*, 90 :4, 2003.
- [12] V. Baroghel-Bouny. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [13] V. Baroghel-Bouny. *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages. État de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité*. Association Française de Génie Civil, 2004.

-
- [14] V. Baroghel-Bouny. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part1. Essential tool for analysis of hygral behaviour and it relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37 :414–437, 2006.
- [15] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, L. Divet, G. Platret, and G. Villain. Méthode d’essai No 58 : caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. Technical report, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2002.
- [16] V. Baroghel-Bouny, M. Mainguy, T. Lassabatere, and O. Coussy. Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 29 :1225–1238, 1999.
- [17] V. Baroghel-Bouny, M. Thiery, F. Barberon, O. Coussy, and G. Villain. Assesment of transport properties of cementitious materials. A major challenge as regards durability? *Revue Européen de Génie Civil*, 11 :671–696, 2007.
- [18] B. Bary and A. Sellier. Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34 :1859–1872, 2004.
- [19] Z. Bazant and S. S. J.-K. Kim. Effect of cracking on drying permeability and diffusivity of concrete. *ACI Materials Journal*, 84 :351–357, 1987.
- [20] Z. Bazant and L. Najjar. Drying of concrete as a nonlinear diffusion problem. *Cement and Concrete Research*, 1 :461–473, 1971.
- [21] F. Beltzung and F. Wittmann. Dissolution of cement and early chemical shrinkage of cement paste. In *Proceeding of Int. RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete*. RILEM Publications S.A.R.L, 2000.
- [22] F. Beltzung and F. H. Wittmann. Early chemical shrinkage due to dissolution and hydration of cement. *Materials and Structures*, 34 :279–283, 2001.
- [23] F. Benboudjema. *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires*. PhD thesis, Université De Marne La Vallée, 2002.
- [24] J. Bensted. *Advances in cement technology*. Pergamon Press, 1983.
- [25] D. Bentz. Three-dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development. *Journal of The American Ceramic Society*, pages 3–21, 1996.
- [26] D. Bentz. Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics : Simple models based on spacial considerations. *Cement and Concrete Research*, 36 :238–244, 2005.
- [27] D. Bentz. Virtual pervious concrete : Microstructure, percolation, and permeability. *ACI Materials Journal*, 105 :297–301, 2008.
- [28] D. Bentz and E. Garboczi. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructure model. *Cement and Concrete Research*, 21 :325, 1991.
- [29] D. Bentz, E. Garboczi, C. Haecker, and O. Jensen. Effects of cement particle size distribution on performance properties of portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 29 :1663–1671, 1999.
- [30] D. Bentz and C. Haecker. An argument for using coarse cements in high-performance concretes. *Cement and Concrete Research*, 29 :615–618, 1998.

- [31] D. Bentz, K. Hansend, H. Madsend, F. Vallée, and E. Griesel. Drying/hydration in cement pastes during curing. *Materials and Structures*, 34 :557–565, 2001.
- [32] D. Bentz and S. Rémond. Incorporation of fly ash into a 3-*D* cement hydration model. Technical report, National Institute of Standards and Technology, 1997. National Institute of Standards and Technology.
- [33] D. Bentz, A. Snyder, and E. Stutzmand. Hydration of portland cement : The effects of curing conditions. In *10th International congress on the chemistry of cement*, 1997.
- [34] R. Berliner, M. Popovici, K. Herwig, H. Jennings, and J. Thomas. Neutron scattering studies of hydrating cement pastes. *Physica B*, pages 241–243, 1998.
- [35] R. Berliner, M. Popovici, and H. M. Jennings. Quasielastic neutron scattering of the effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 28(No.2) :231–243, 1997.
- [36] O. Bernard, F.-J. Ulm, and E. Lemarchand. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 33 :1293–1309, 2003.
- [37] E. Berry, T. Hemmings, M. Zhang, J. Cornelisous, and M. Golden. Hydration in high-volume fly ash concrete binders. *ACI Materials journal*, 91 :382–389, 1994.
- [38] A. Bezjak. On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 10 :553–563, 1980.
- [39] A. Bezjak. Kinetics analysis of cement hydration including various mechanistic concepts. 1. Theoretical development. *Cement and Concrete Research*, 13 :305–318, 1982.
- [40] J. Biernacki, P. J. Williams, and E. Stutzman. Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash. *ACI Materials journal*, 98 :340–349, 2001.
- [41] S. Bishnoi. *Vector Modelling of Hydrating Cement Microstructure and Kinetics*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.
- [42] J. Bisschop and J. G. M. van Mier. How to study drying shrinkage microcracking in cement-based materials using optical and scanning electron microscopy? *Cement and Concrete Research*, 32 :279–287, 2002.
- [43] J. Bisschop and J. G. M. van Mier. Effect of aggregates and microcracks on the drying rate of cementitious composites. *Cement and Concrete Research*, 38 :1190–1196, 2008.
- [44] R. Bogue. *The chemistry of Portland Cement*. Reinhold Publishing Corporation. 330 West Forty-second St., New York, 1947.
- [45] S. Boivin. *Retrait au jeune âge du béton. Développement d’une méthode expérimentale et contribution à l’analyse physique du retrait endogène*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [46] D. Bonen and S. Diamond. Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 22 :1059–1066, 1992.
- [47] A. Bouddour, J.-L. Auriault, M. Mhamdi-Alaoui, and J.-F. Bloch. Heat and mass transfer in wet porous media in presence of evaporation-condensation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41 :2263–2277, 1998.
- [48] N. Bouzoubaâ and S. Foo. Utilisation de cendres volantes et de laitier dans le béton : guide des règles de l’art. Technical report, Laboratoire de la technologie des matériaux, 2005.

-
- [49] K. Breugel. *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. PhD thesis, Tu Delft, 1991.
 - [50] H. Brouwers and R. V. Eijk. Fly ash reactivity : Extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach. *Journal of materials science*, 37 :2129–2141, 2002.
 - [51] H. Brouwers and R. V. Eijk. Chemical reaction of fly ash. In *11th International Congress on the chemistry of Cement*, 2003.
 - [52] L. Buffo-Lacarrière. *Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton*. PhD thesis, INSA de Toulouse, 2007.
 - [53] L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, and A. Turatsinze. Multiphasic finite element modeling of concrete hydration. *Cement and Concrete Research*, 37 :131–138, 2006.
 - [54] S. Carniglia. Construction of the tortuosity factor from porosimetry. *Journal of catalysis*, 102 :401–418, 1986.
 - [55] N. Ceaklske and O. Hougen. Drying of granular solids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 :805–813, 1937.
 - [56] M. Cervera, R. Faria, J. Oliver, and T. Prato. Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena. *Computers and Structures*, 80 :1511–1521, 2002.
 - [57] T. Chaussadent, V. Baroghel-Bouny, N. Rafai, A. Ammouche, and H. Hornain. Influence du rapport E/C sur l’hydratation, la microstructure et les déformations endogènes de pâtes de ciment durcies. *Revue Française de Génie Civil*, 5 :218–230, 2001.
 - [58] J. Chen, J. Thomas, H. F. Taylor, and H. Jennings. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34 :1499–1519, 2004.
 - [59] R. Cook and K. Hover. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29 :933–943, 1999.
 - [60] L. Copeland and J. Hayes. Determination of non-evaporable water in hardened portland cement paste. *ASTM Bulletin*, pages 70–74, 1953.
 - [61] L. Copeland, D. Kantro, and G. Verbeck. Chemistry of hydration of portland cement. In *4th international symposium onf the Chemistry of Cement. Contribution from the Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association, Skokie, III, Washington, D.C*, 1960.
 - [62] P. Coussot. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *The european physical journal B*, 15 :557–566, 2000.
 - [63] O. Coussy. *Poromechanics*. Wiley, 2004.
 - [64] J.-F. Daïan. Évaluation des propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires. *Revue Française de Génie Civil*, 5 :179–202, 2001.
 - [65] P. Dabic, R. Krstulovic, and D. Rusic. A new approach in mathematical modelling of cement hydration development. *Cement and Concrete Research*, 30 :1017–21, 2000.
 - [66] L. D’Aloia. *Détermination de l’énergie d’activation apparente du béton dans le cadre de l’application de la méthode du temps équivalent à la prévision de la résistance en compression au jeune âge : Approches expérimentales mécanique et calorimétrique, simulation numérique*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.

- [67] D. Damidot, M. Atkins, A. Kindness, and F. Glasser. Sulphate attack on concrete : limits of the Aft stability domain. *Cement and concrete research*, 22 :229–234, 1992.
- [68] P. Dangla. *Introduction à la mécanique des milieux poreux. DEA Mécanique des Solides, des Matériaux et des Structures*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [69] M. Delmi, A. Aït-Mokhtar, and O. Amiri. Modelling the coupled evolution of hydration and porosity of cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 20 :504–514, 2004.
- [70] J. V. der Lee and L. D. Windt. Chess tutorial and cookbook. Updated for version 3.0. Users manual nr LHM/RD/02/13. Technical report, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France., 2002.
- [71] J. V. der Lee, L. D. Windt, V. Lagneau, and P. Goblet. Module-oriented modelling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, 29 :265–275., 2003.
- [72] S. Diamond. Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 :1517–1525, 2000.
- [73] L. Divet. La formation différée de l’ettringite dans les bétons de parties d’ouvrages massives : Synthèse des études de ponts dégradés. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, no 244–45 :91–111, 2003.
- [74] R. Feldman. Significance of porosity measurements on blended cement performance. In *1st International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete*, 1983.
- [75] R. Feldman and P. Sereda. A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Materials and Structures*, 1 :509–520, 1968.
- [76] S. FitzGerald, D. Neumann, J. Rush, D. Bentz, and R. Livingston. In situ quasi-elastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate. *Chemistry of Materials*, 10 :397–402, 1998.
- [77] A. Fraay, J. Bijen, and Y. de Haan. The reaction of fly ash in concrete. A critical examination. *Cement and concrete research*, 19 :235–246, 1989.
- [78] K. Fujii and W. Kondo. Kinetics of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of The American Ceramic Society*, 57(No.11) :492–502, 1974.
- [79] C. Gallé. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31 :1467–1477, 2001.
- [80] E. Gallucci, X. Zhang, and K. Scrivener. Influence de la température sur le developpement microstructural des bétons. In *7^e édition des journées scientifiques du regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton*, 2006.
- [81] E. Garboczi. Permeability, diffusivity and microstructural parameters, a critical review. *Cement and Concrete Research*, 20 :591–601, 1990.
- [82] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, and A. Nonat. Study of C-S-H growth on C_3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*, 38 :435–442, 2005.

-
- [83] S. Garrault and A. Nonat. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces : Experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17 :8131–8138, 2001.
 - [84] E. Gartner, J. Young, D. Damidot, and I. Jawed. *Structure and performance of Cement*. Spon press - Taylor & Francis Group, 2001.
 - [85] V. Genuchten. A close-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, pages 892–898, 1980.
 - [86] T. Hansen. Physical structure of hardened cement paste. a classical approach. *Matériaux et Construction*, 13(No.114) :423–436, 1986.
 - [87] A. Haouas. *Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires - Caractérisation et modélisation chimio-hydro-mécanique du retrait*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007.
 - [88] J. Hu and P. Stroeven. Depercolation threshold of porosity in model cement : approach by morphological evolution during hydration. *Cement and Concrete Composite*, 27 :19–25, 2005.
 - [89] C. Hua. Analyses et modélisation du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante. *Études et recherches des laboratoires des ponts et chaussées*, 15 :160 p., 1995.
 - [90] H. Jennings. The physical and chemical development of calcium silicate hydrate during the setting and hardening of portland cement. In *Hydration and Setting of Cements*, 1992.
 - [91] H. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30 :101–116, 2000.
 - [92] H. Jennings. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and Structures*, 37 :59–70, 2004.
 - [93] H. Jennings. Refinements to colloid model of C-S-H in cement : CM-II. *Cement and Concrete Research*, 38 :275–289, 2007.
 - [94] H. Jennings and P. Tennis. Model for the developing microstructure in portland cement pastes. *Journal of The American Ceramic Society*, 77(No.12) :3161–3171, 1994.
 - [95] O. Jensen, P. Hansen, E. Lachowski, and F. Glasser. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cement and Concrete Research*, 25 :1505–1512, 1999.
 - [96] H. Jun.-Yuan, E. Scheetz, and M. Roy. Hydration of fly ash portland cements. *Cement and Concrete Research*, 14 :505–512, 1984.
 - [97] A. Khelidj, V. Baroghel-Bouny, G. Bastian, J. Godin, and G. Villain. *Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages. Détermination expérimentale des gradients résultant d'une interaction hydratation-séchage dans une dalle en béton*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2002.
 - [98] A. Khelidj, A. Loukili, and G. Bastian. Etude expérimentale du couplage hydro-chimique dans les bétons en cours de maturation : incidence sur les retraits. *Materials and Structures*, 31 :588–594, 1997.
 - [99] K. Kjellsen, R. Detwiler, and O. Gjorv. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 21 :179–189, 1991.

- [100] E. Knapen, O. Cizer, K. V. Balen, and D. V. Gemert. Comparison of solvent exchange and vacuum drying techniques to remove free water from early age cement-based materials. In *2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering. 11-13 September 2006, Quebec City, Canada*, 2006.
- [101] T. Knudsen. The dispersion model for hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 14 :622–630, 1983.
- [102] J. J. Kollek. The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cem-bureau method. a recommendation. *Materials and Structures*, 22 :225–230, 1989.
- [103] R. Kondo and S. Ueda. Kinetics and mechanisms of the hydration of cement. In *Fifth International Symposium of Chemistry of Cement*, pages pp.203–248, Tokyo, 1968.
- [104] R. Kumar and B. Bhattacharjee. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33 :155–164, 2003.
- [105] E. Lachowsky and S. Diamond. Investigation of the composition and morphology of individual particles of portland cement paste : 1. C-S-H gel and calcium hydroxide particles. *Cement and Concrete Research*, 13 :177–185, 1983.
- [106] L. Lam, Y. Wong, and C. Poon. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement system. *Cement and Concrete Research*, 30 :747–756, 2000.
- [107] B. Langan, K. Weng, and M. Ward. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32 :1045–1051, 2002.
- [108] T. Lassabatère, J.-M. Torrenti, and L. Granger. Sur le couplage entre séchage du béton et contrainte appliquée. In *Congrès Analysis multiéchelle et systèmes physiques couplés : Paris, 28-29 août 1997*, 1997.
- [109] X. Lecoq. *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réaction*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1993.
- [110] W. Lewis. The rate of drying of solid materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 13 :427–432, 1921.
- [111] F. Locher, W. Richartz, and S. Sprung. Erstarren von zement (en allemand). *Zement Kalk Gips*, 29 :435–442., 1976.
- [112] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, and F. Glasser. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of portland cement. *Cement and Concrete Research*, pages 1–18, 2007.
- [113] B. Lothenbach and F. Winnefeld. Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36 :209–226, 2006.
- [114] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, and P. Lunk. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 37 :483–491, 2007.
- [115] K. Maekawa, R. Chaube, and T. Kishi. Coupled mass transport, hydration and structure formation theory for durability design of concrete structure. In *Integrated design and environmental issues in concrete technology*, 1995.
- [116] K. Maekawa, T. Ishida, and T. Kishi. Multi-scale modeling of concrete performance. integrated material and structural mechanics. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1 :91–126, 2003.

- [117] M. Mainguy. *Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. Application au séchage des matériaux à base de ciment*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [118] M. Mainguy, O. Coussy, and V. Baroghel-Bouny. Role of air pressure in drying of weakly permeable materials. *Journal of Engineering in Mechanics*, 127 :582–592, 2001.
- [119] M. Mainguy, O. Coussy, and R. Eymard. *Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. Application au séchage des matériaux à base de ciment*. LCPC, 1999.
- [120] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. Glasser. Thermodynamic properties of portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 37 :1379–1410, 2007.
- [121] K.-W. Meeks and N.-J. Carino. *Curing of Hight-Performance Concrete : Report of the State-of-the-art*. Springfield, 1999.
- [122] F. Meftah. *Couplages multiphysiques et durabilité des bétons. Partie : Comportement différé des bétons*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [123] G. Meschke and S. Grasberger. Numérical modeling of coupled hygromechanical degradation of cementitious materials. *Journal of engineering mechanics*, 129 :10, 2003.
- [124] R. Millington. Gas diffusion in porous media. *Science*, 130 :100–102, 1959.
- [125] S. Mindess and J. Young. *Concrete*. Prentice Halle, 1981.
- [126] J. Monge. *Fissuration des mortiers en couches mince-Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007.
- [127] J. Monlouis-Bonnaire, J. Verdier, and B. Perrin. Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 34 :737–744, 2004.
- [128] P. Morabito. Adiabatique and semi-adiabatique calorimetry to determine the temperature increase in concrete due to hydration heat of cement. *Materials and Structures*, 30 :451–464, 1997.
- [129] P. Mounanga. *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. PhD thesis, Université de Nantes, 2003.
- [130] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, and V. Baroghel-Bouny. Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34 :255–265, 2004.
- [131] C. Moyne. *Transferts couples chaleur-masse lors du séchage : prise en compte de la phase gazeuse*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987.
- [132] Y. Mualem. A conceptual model of hysteresis. *Water Resources Research*, 10(3) :514–520, 1974.
- [133] Y. Mualem. Hysteretical models for prediction of the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(6) :1248–1254, 1976.
- [134] Y. Mualem. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12 :513–522, 1976.
- [135] S. Murgier, H. Zanni, and D. Gouvenot. Blast furnace slag cement : a Si-29 and Al-27 NMR study. *Comptes Rendus Chimie*, 7 :389–394, 2004.

- [136] P. Navi and C. Pignat. Tri-dimensional simulation of microstructural development of cement paste during hydration. *Press Polytechniques et Universitaires Romandes Lausanne*, pages 148–158, 1993.
- [137] P. Navi and C. Pignat. Simulation of cement hydration and the conectivity of the capillary pore space. *Advanced Cement Based Materials*, 4 :58–67, 1996.
- [138] A. Neville. *Propriétés des bétons*. Evrolles, 2000.
- [139] M.-D. Nguyen, M. Thiery, and P. Belin. A model for hydration-drying interactions in the concrete cover. In *3rd International Conference on Coupled T-H-M-C processes in Geo-Systems, Lille.*, 2008.
- [140] T.-Q. Nguyen. *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.
- [141] A. Nonat. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 34 :1521–1528, 2004.
- [142] A. Nonat. *La durabilité des bétons - Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*. CIM Béton, 2008.
- [143] B. Nyame and J. Illston. Relationships between permeability and pore structure of hardened cement paste. *Magazine of Concrete Research*, 33 :139–146, 1981.
- [144] I. Odler. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*. John Wiley and Sons, New York, NY., forth edition edition, 2004.
- [145] I. Odler and J. Schüppstuhl. Early hydration of Tricalcium Silicate III. Control of the induction period. *Cement and Concrete Research*, 11 :765–774, 1981.
- [146] J.-P. Ollivier. Durabilité des bétons. méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs accssoiées à la durabilité : Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau. Technical report, Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions, 1997.
- [147] R. Olson and H. Jennings. Estimation of C-S-H content in a blended cement paste using water adsorption. *Cement and Concrete Research*, 31, 2000.
- [148] G. Papadakis. Effect of fly ash on portland cement systems. Part 1. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 30 :1648–1654, 2000.
- [149] G. Papadakis, N. Fardis, and G. Vayenas. Hydration and carbonation of pozzolanic cements. *ACI Materials Journal*, 89 :119–129, 1992.
- [150] V. Papadakis, C. Vayenas, and M. Fardis. Physical and chemical characteristics affecting the durrability of concrete. *ACI Materials Journal*, 8(No.2) :186–196, 1991.
- [151] J. Parker, J. Lenhard, and T. Kuppusamy. A parametric model for constitutive properties governing multiphase fow in porous media. *Water Resources Research*, 23(4) :618–624, 1987.
- [152] L. Parrott, M. Geiker, W. Gutteridge, and D. Killoh. Monitoring portland cement hydration : Comparison of methods. *Cement and Concrete Research*, 20 :919–926, 1990.
- [153] R. Patel, D. Killoh, L. Parrott, and W. Gutteride. Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in portland cement paste. *Materials and Structures*, 21 :192–197, 1988.

-
- [154] P. Paulini. Reaction mechanisms of concrete admixtures. *Cement and Concrete Research*, 20 :910–918, 1990.
- [155] A. Pavoine and L. Divet. *Réactivité d'un béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne*. Laboratoire central des ponts et chaussées, 2007.
- [156] D. Perraton. *La perméabilité aux gaz des bétons hydrauliques*. PhD thesis, INSA de Toulouse, 1992.
- [157] H. Pietersen. *Reactivity of fly ash and slag in cement*. PhD thesis, Delft university of technology, 1993.
- [158] C. Pignat. *Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [159] A. Plassais, M. P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J. P. Korb, D. Petit, and F. Barberon. Micropore size analysis by NMR in hydrated cement. *Magnetic Resonance Imaging*, 21 :369–371, 2003.
- [160] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, and A. Nonat. Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale. *Ultramicroscopy*, 100 :331–338, 2003.
- [161] J. Pommersheim and J. Clifton. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. 2. Hydration sub-models and the effect of model parameters. *Cement and Concrete Research*, 12 :765–772, 1982.
- [162] T. Powers. *The properties of fresh concrete*. New-York, 1968.
- [163] T. Powers and T. Brownyard. Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. *American Concrete Institut*, 43 :100–132, 249–336, 469–505, 549–602, 669–712, 845–880, 933–992, 1947.
- [164] T. Powers, L. Copeland, and H. Mann. Capillary continuity or discontinuity in cement paste. *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, 1 :38–48, 1959.
- [165] J.-P. Pérez. *Thermodynamique : Fondements et applications*. Masson sciences, 2001.
- [166] M. Regourd and H. Hornain. Applications de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de constructures*, 693 :73–87, 1975.
- [167] I. Richardson. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29 :1131–1147, 1999.
- [168] T. Rougelot, F. Skoczylas, and N. Burlion. Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes : Experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 39 :36–44, 2009.
- [169] K. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, and E. Bermejo. Quantitative study of portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 34 :1541–1547, 2004.
- [170] J. Sercombe, R. Vidal, and F. Adenot. Diffusion des gaz dans les ciments : Mécanismes et paramètres principaux. In *Colloque scientifique Transfert 2006, Lille , FRANCE*, 2006.
- [171] T. Sherwood. The drying of solid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 12–16 :1929, 21.

- [172] V. Sicard and G. Pons. Bétons à hautes performances : quelques phénomènes différés liés à leur dessiccation. *Materials and Structures*, 25 :591–597, 1992.
- [173] K. Snyder and D. Bentz. Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity. *Cement and Concrete Research*, 34 :2045–2056, 2004.
- [174] P. Stutzman. Scanning electron microscopy in concrete petrography. In *Proceeding Materials Science of Concrete. Special Volume : Calcium Hydroxide in Concrete.*, 2003.
- [175] H. Taylor. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Jornal of The American Ceramic Society*, 69(No.6) :464–467, 1986.
- [176] H. Taylor. *Cement chemistry*. Thomas Telford Ltd, 1997.
- [177] H. Taylor and A. Turner. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids. *Cement and Concrete Research*, 17 :613, 1987.
- [178] P. Tennis and H. Jennings. A model for two type of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30 :855–863, 2000.
- [179] M. Thiery. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [180] M. Thiery, V. Baroghel-Bouny, N. Bourneton, G. Villain, and C. Stéfani. Modélisation du séchage des bétons : Analyse des différents modes de transfert hydrique. *Revue Européenne de Génie Civil*, pages 1–39, 2007.
- [181] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, and G. Platret. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*, 37 :1047–1058, 2007.
- [182] M. Thiery, G. Villain, and W. Jaafar. Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure. In *28^{ème} journées scientifiques du GFHN, Dijon, 24-26 novembre 2003*, 2003.
- [183] J. Thomas. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 :3282–3288, 2007.
- [184] A. Thompson, A. Katz, and C. Krohn. The microgeometry and transport properties of sedimentary rocks. *Advances in Physics*, 36(5) :625–694, 1987.
- [185] F.-J. Ulm and O. Coussy. Coupling in early-age concrete : from material modeling to structural design. *International Journal of Solids and Structures*, 35(No.31-32) :4295–4311, 1997.
- [186] R. Valckenborg, L. Pel, and K. Kopinga. Combined NMR cryoporometry and relaxometry. *Journal of physics D-applied physics*, 35 :249–256, 2002.
- [187] G. Verbeck. Chemistry of hydration of portland cement - energetics of the hydration of portland cement. In *4th international symposium onf the Chemistry of Cement. Contribution from the Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association, Skokie, III, Washington, D.C*, 1960.
- [188] G. Villain, V. Baroghel-Bouny, C. Kounkou, and C. Hua. Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons. *Revue française de génie civil*, 2–3 :251–268, 2001.

-
- [189] G. Villain and M.Thiery. Incertitudes des mesures par gammadensimétrie sur des éprouvettes en béton. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 280 :69–82, 2006.
- [190] G. Villain, M.Thiery, and G. Platret. Measurement methods of carbonation profiles in concrete : thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, 37 :1182–1192, 2007.
- [191] V. Waller. *Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
- [192] A. Wang, C. Zhang, and W. Sun. Fly ash effects : II. The active effect of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 34 :2057–2060, 2003.
- [193] R. West and N. Holmes. Predicting moisture movement during the drying of concrete floors using finite elements. *Construction and Building Materials*, 19 :674–681, 2005.
- [194] R. Witasse. *Contribution à la compréhension du comportement d’une coque d’aéroréfrigérant vieilli : définition d’un état initial, influence des effets différés sous sollicitations hydromécaniques*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2000.
- [195] F. Wittmann. Interaction of hardened cement paste and water. *Journal of American ceramic Society*, 56 :409–415., 1973.
- [196] Y. Xi, Z. Bazant, L. Molina, and H. Jennings. Moisture diffusion in cementitious materials : Moisture capacity and diffusivity. *Advanced Cement Based Materials*, 1 :258–266, 1994.
- [197] G. Ye. Percolation of capillary pores in hardening cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35 :167–176, 2004.

Annexe A

Détermination indirecte de la perméabilité intrinsèque

A.1 Méthode de Katz-Thompson II

Le modèle de Katz-Thompson I [184], à la base développé pour les roches mais applicable pour les matériaux à base de ciment selon Garboczi [81], consiste à évaluer K_l à partir d'un rayon critique de percolation r_c et de la conductivité électrique :

$$K_l = \frac{4r_c^2}{226} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (\text{A.1})$$

où

- r_c est déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure,
- σ est la conductivité électrique du matériau poreux saturé par un électrolyte de conductivité σ_0 qui dépend des concentrations des différents ions en solution. Sa détermination est problématique du fait de la complexité des équilibres chimiques entre la matrice cimentaire et la phase liquide.

Une extension du modèle de Katz-Thompson I permet de prédire K_l à partir des seuls renseignements fournis par la porosimétrie au mercure. La méthode est fondée sur la séparation du réseau poreux en deux classes de canaux suivant le principe suivant : on se donne r une taille de pore supérieure à r_c et on considère que tous les pores de rayon supérieur à r ont une conductance (hydraulique ou électrique) nulle, tandis que ceux de rayon inférieur ont une conductance fixée correspondant à celle d'un pore cylindrique de rayon r . Les auteurs postulent alors les formes suivantes pour les conductances hydraulique $g_h(r)$ et électrique $g_e(r)$ de l'ensemble du réseau poreux :

$$g_h(r) = \phi \frac{1}{89} \frac{L}{r_c} r S(r) \quad (\text{A.2})$$

$$g_e(r) = \sigma_0 \phi \frac{L}{r_c} r S(r) \quad (\text{A.3})$$

où $S(r)$ est la fraction volumique de pores connectés à l'amas infini de rayon inférieur r . $S(r)$ est nulle si $r \geq r_c$ et $S(0) = 1$. L caractérise la taille de l'échantillon. Ces fonctions g_e et g_h constituent des bornes inférieures des conductances réelles du matériau. L'approche proposée par Katz-Thompson II est de maximiser ces conductances pour se rapprocher au mieux des valeurs

réelles. On retient ainsi la valeur r_h (resp. r_e) qui maximise $r^3 S(r)$ (resp. $r S(r)$) (figure A.1). Au final, la perméabilité et la conductivité électrique sont minorées par les expressions suivantes de K_l et de σ :

$$K_l = \frac{g_h(r_h)}{L} = \phi \frac{1}{89} \frac{r_h}{r_c} r_h^2 S(r_h) \quad (\text{A.4})$$

$$\sigma = \frac{g_c(r_c)}{L} = \sigma_0 \phi \frac{r_e}{r_c} S(r_e) \quad (\text{A.5})$$

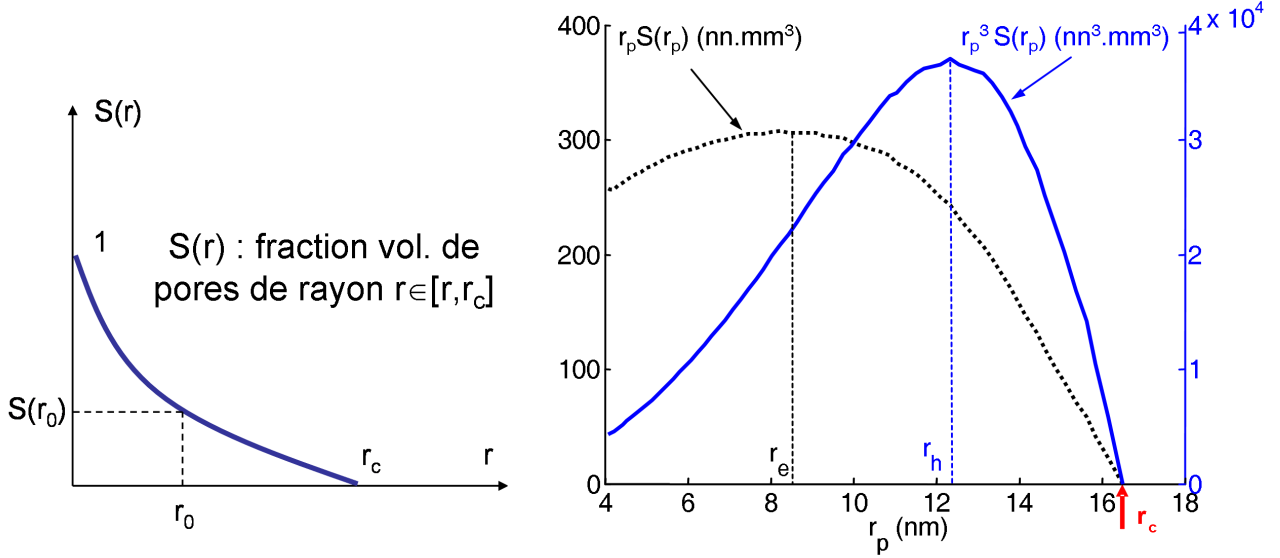


FIG. A.1 : Détermination de r_e et r_h selon la méthode Katz-Thompson II.

En comparant les résultats du modèle Katz-Thompson II avec des mesures conductimétriques directes et des estimations de K_l par la première méthode de Katz-Thompson I, Thiery *et al.* [182] confirme la possibilité d'utiliser la méthode Katz-Thompson II pour les pâtes de ciment.

A.2 Méthode de Aït-Mokhtar

Aït-Mokhtar *et al.* [6, 7] a développé un modèle permettant le calcul de la perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires possédant une distribution poreuse multi-modale. Le modèle s'applique aux matériaux cimentaires lorsque deux modes poreux peuvent être distingués par porosimétrie par intrusion de mercure. Un premier mode correspondant à une porosité dite « capillaire » (200 - 500 nm) et un second mode associé à une porosité dite de « gel » (10 - 100 nm).

La modélisation proposée repose sur les hypothèses suivantes :

- le milieu poreux est assimilé à un milieu périodique,
- le volume élémentaire représentatif (VER) est constitué de deux canaux cylindriques contigus, l'un de rayon R_1 et de longueur l_1 , l'autre de rayon R_2 et de longueur l_2 ($R_2 < R_1$),
- l'écoulement dans chaque canal est conforme à un écoulement de type Poiseuille.

On définit la tortuosité d'un tel milieu par le rapport entre la longueur du chemin effectif parcouru à travers le VER ($l_1 + l_2$) et la longueur du VER (l). Le calcul de K_l fait appel à la formule suivante :

$$K_l = \frac{\delta \varepsilon_p}{24\tau^2} R_2^2 \quad (\text{A.6})$$

où m représente le ratio $\frac{R_2^2}{R_1^2}$ et q est le rapport entre la longueur moyenne des pores de rayon R_2 et celle des pores de rayon R_1 . L'auteur considère qu'il est raisonnable d'envisager que q soit statistiquement égal à l'unité. Cependant, si on considère que le volume poreux associé à chaque mode poreux doit être respecté, l'équation suivante doit être vérifiée :

$$qm = \frac{\phi_2}{\phi_1} \quad (\text{A.7})$$

où ϕ_i est la porosité associée au mode poreux i . La détermination de ces porosités partielles peut être assez délicate car il faut les lire sur la courbe de distribution poreuse.

Dans l'équation (A.6), τ est calculée à partir de la formule de Carniglia [54] :

$$\tau = (2, 23 - 1, 13\phi) \quad (\text{A.8})$$

Dans l'équation (A.8), ϕ est la porosité déduite de l'intrusion de mercure.

Annexe B

Modèle de Mualem (la perméabilité relative à l'eau liquide)

B.1 Théorie

Mualem [132] considère qu'un matériau poreux peut être vu comme un système composé de pores, chacun se remplissant et se vidant successivement. A chaque instant, l'état du matériau peut être entièrement caractérisé à partir de la connaissance de son taux de saturation en eau en adsorption (S_w) et en désorption (S_d). La forme de l'hystérésis implique $S_w < S_d$. Mualem travaille sur des sous volumes définis par leurs rayons r et ρ caractérisant deux domaines, ou deux catégories de pores, du matériau. r est relatif aux accès aux pores de dimensions ρ . Un de ces sous volumes est représenté sur la figure B.1. C'est une première approche conceptuelle permettant de tenir compte de la complexité de la géométrie des pores.

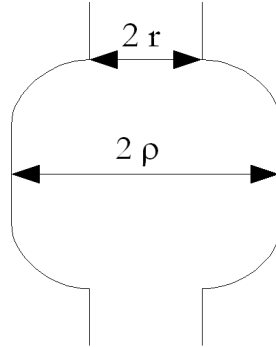


FIG. B.1 : Représentation schématique des pores.

On travaillera dans la suite sur les grandeurs normalisées suivantes :

$$\bar{\rho} = \frac{(\rho - R_{min})}{(R_{max} - R_{min})}, \bar{R} = \frac{(R - R_{min})}{(R_{max} - R_{min})} \text{ et } \bar{r} = \frac{(r - R_{min})}{(R_{max} - R_{min})} \quad (\text{B.1})$$

Afin d'alléger les notations, on omettra la barre. Mualem suppose que chaque pore du système réagit indépendamment de ses voisins (hypothèse des domaines indépendants). La teneur en eau du matériau peut être calculée à partir du volume de pore rempli d'eau. Mualem introduit donc une fonction de deux variables $f(\rho, r)$ caractérisant l'état des pores. Si la pression capillaire diminue jusqu'à $p_c(R)$ (adsorption), tous les pores de rayon ρ ($\rho \leq R$) seront remplis par l'eau,

tandis que si la pression capillaire augmente de $p_c(R_{max})$ à $p_c(R)$, l'air ne peut pénétrer que les pores dont l'ouverture d'accès r est supérieure à R . En conséquence, seuls les pores de rayon $r \geq R$ et $\rho \geq R$ seront vidés. A chaque instant, l'état du système peut être représenté dans le plan (ρ, r) tel qu'illustré sur la figure B.2. Dans la suite, $p_c(R_{max})$ sera noté p_{cmax} et $p_c(R_{min})$ sera noté p_{cmin} . Il faudra être vigilant au fait que $p_{cmin} > p_{cmax}$.

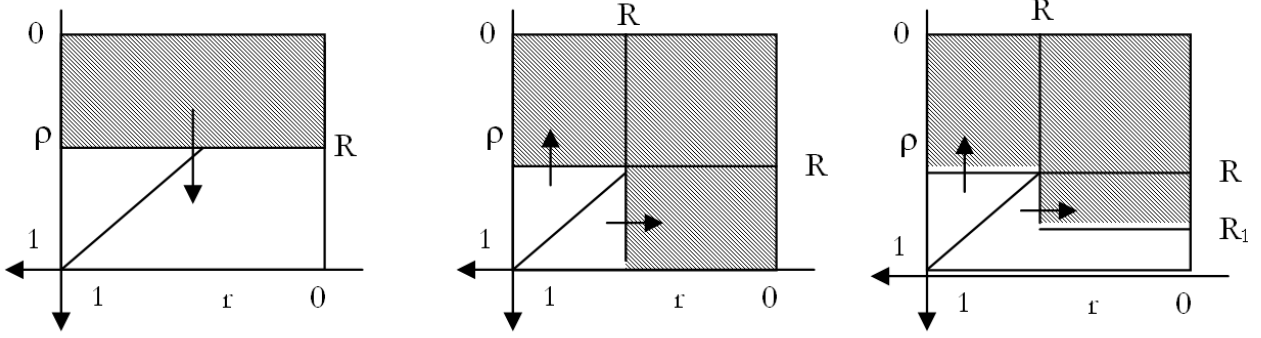


FIG. B.2 : Volume des pores remplis d'eau (surface grisée) : en adsorption (à gauche) et en désorption (au centre), après adsorption jusqu'à R_1 et désorption jusqu'à R (à droite).

Ainsi, $f(\rho, r)d\rho dr$ décrit le volume (relatif) occupé par les pores de rayon compris entre ρ et $\rho + d\rho$ dont le rayon d'accès est compris entre r et $r + dr$. La teneur en eau du matériau peut alors être déterminée en intégrant cette fonction sur le volume des pores rempli d'eau, représenté sur la figure B.2 par les surfaces grisées.

$$S_l = \iint f(\rho, r)d\rho dr \quad (\text{B.2})$$

Mualem simplifie sa fonction de forme f en supposant que f est le produit de deux fonctions indépendantes $l(\rho)$ et $h(r)$. L'intégration de f en adsorption (figure B.2 gauche) et en désorption (figure B.2 centre) conduit aux relations (B.3) et (B.4) :

$$S_w(R) = H(1)L(R) \quad (\text{B.3})$$

$$S_d(R) = S_w(R) + [L(1) - L(R)]H(R) \quad (\text{B.4})$$

où les fonctions H et L sont définies de la façon suivante :

$$H(r) = \int_0^r h(r)dr \quad (\text{B.5})$$

$$L(\rho) = \int_0^\rho l(\rho)d\rho \quad (\text{B.6})$$

En s'appuyant sur cette théorie du domaine indépendant, Mualem [133] a proposé un modèle permettant de prédire la perméabilité relative d'un milieu poreux. Mualem considère que la contribution des pores remplis d'eau à la perméabilité du milieu est proportionnelle à $r\rho f(r, \rho)drd\rho$. Un milieu fortement poreux dont les pores sont complètement indépendants a une perméabilité très faible, tandis qu'un milieu peu poreux dont les pores sont totalement

connectés a une perméabilité plus élevé. La connectivité du milieu joue donc un rôle important. Mualem introduit donc un facteur correctif S_e^p , où S_e est la saturation effective, qui traduit les effets de la connectivité et de la tortuosité du matériau, et d'autres facteurs géométriques. La perméabilité relative s'exprime donc :

$$k_{rl} = S_e^p \frac{\iint_{p_r} r \rho f(r, \rho) dr d\rho}{\iint_{p_t} r \rho f(r, \rho) dr d\rho} \quad (\text{B.7})$$

En intégrant sur le domaine décrit à la figure B.2 (gauche), on obtient l'expression de la perméabilité relative en adsorption :

$$k_{rla} = S_e^p KL^{1/p} \quad (\text{B.8})$$

En intégrant sur le domaine décrit à la figure B.2 (centre), on obtient l'expression de la perméabilité relative en désorption :

$$k_{rld} = S_e^p [KL + (1 - KL)KH]^{1/p} \quad (\text{B.9})$$

L'expression de deux fonctions normalisées KL et KH est donnée par :

$$KL = \frac{\int_{p_{cmin}}^{p_c} \frac{dL(p_c)}{p_c}}{\int_{p_{cmin}}^{p_{cmax}} \frac{dL(p_c)}{p_c}} = \frac{\int_0^{S_l} \frac{dL}{p_c(S_l)}}{\int_0^1 \frac{dL}{p_c(S_l)}} \quad (\text{B.10})$$

$$KH = \frac{\int_{p_{cmin}}^{p_c} \frac{dH(p_c)}{p_c}}{\int_{p_{cmin}}^{p_{cmax}} \frac{dH(p_c)}{p_c}} = \frac{\int_0^{S_l} \frac{dH}{p_c(S_l)}}{\int_0^1 \frac{dH}{p_c(S_l)}} \quad (\text{B.11})$$

B.2 Mise en œuvre numérique

Le calcul numérique des fonction KL et KH dans ce travail a été effectué par la méthode des trapèzes. La pression capillaire varie entre 10^3 Pa et 10^{11} Pa. Elle est discrétisée par 10000 points espacés de façon logarithmique. Ceci permet d'avoir un pas plus fin pour les faibles valeurs de la pression capillaire, correspondant aux hautes humidités relatives.

S_w et S_d , puis L et H sont déterminées à partir des expressions (B.3)(B.4)(B.6)(B.5). Les deux fonctions normalisées KL et KH sont ensuite calculées par :

$$dKL(i) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{P_c(i)} + \frac{1}{P_c(i+1)} \right] [L(P_c(i)) - L(P_c(i+1))] \quad (\text{B.12})$$

$$dKH(i) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{P_c(i)} + \frac{1}{P_c(i+1)} \right] [H(P_c(i)) - H(P_c(i+1))] \quad (\text{B.13})$$

$$KL(i) = \frac{\sum_{j=i}^{j=max-1} dKL(j)}{\sum_{j=1}^{j=max-1} dKL(j)} \quad (B.14)$$

$$KH(i) = \frac{\sum_{j=i}^{j=max-1} dKH(j)}{\sum_{j=1}^{j=max-1} dKH(j)} \quad (B.15)$$

Le taux de saturation associé aux valeurs de $KL(p_c(i))$ et $KH(p_c(i))$ est la moyenne des taux de saturation en $p_c(i)$ et $p_c(i + 1)$. On peut donc calculer k_{rta} ou k_{rld} à partir des équations (B.8) et (B.9).

Annexe C

Méthode de résolution numérique

Différentes méthodes numériques sont envisageables pour résoudre les problèmes de transferts hydriques telles que les éléments finis, les différences finies et les volumes finis. La technique des volumes finis est la plus souvent utilisée pour la résolution de problèmes de transferts associés à des réactions chimiques car elle respecte parfaitement les équations de bilan [119, 140, 179]. C'est cette technique qui a été choisie pour les calculs réalisés dans la thèse.

La résolution numérique est menée ici pour une géométrie $1D$. On considère une éprouvette de longueur H exposée en $x = 0$ à une atmosphère d'humidité relative fixée. L'échantillon est recouvert de papier d'aluminium sur toutes ses faces, sauf la face transversale en $x = 0$. L'équation de conservation d'eau couplée avec la consommation chimique d'eau par hydratation est rappelée :

$$\frac{\partial \phi S_l}{\partial t} = -\text{div} [\mathcal{D} \mathbf{grad} S_l] - \frac{\partial \alpha}{\partial t} w_{ult} \quad (\text{C.1})$$

S_l consiste la variable inconnue de notre problème. $\mathcal{D}$ est la diffusivité hydrique qui regroupe les transports de l'eau liquide par capillarité (D_l) et de la vapeur d'eau par diffusion (D_v).

Notons Ω le domaine de calcul. Il est discrétisé par un nombre fini de sous-domaines K de volume V_K appelé volume de contrôle suivant la terminologie de la méthode des volumes finis. Leurs centres sont les points où sont localisés les inconnues S_l discrètes de notre problème (cf. figure C.1).

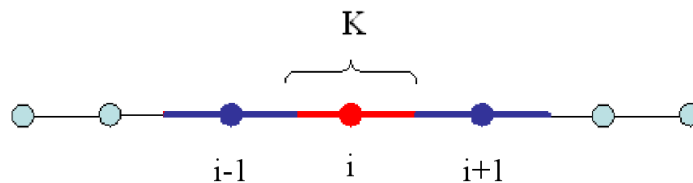


FIG. C.1 : Discrétisation 1D par méthode des volumes finis.

L'intégration spatiale de l'équation de bilan (C.1) est réalisée sur chaque sous-domaine K . On obtient alors :

$$\int_K \frac{\partial \phi S_l}{\partial t} d\Omega = - \int_K \operatorname{div} [\mathcal{D} \mathbf{grad} S_l] d\Omega - \int_K \frac{\partial \alpha}{\partial t} w_{ult} d\Omega \quad (C.2)$$

$$= - \int_{\partial K} \mathcal{D} (\mathbf{grad} S_l) \cdot \mathbf{n} dA - \int_K \frac{\partial \alpha}{\partial t} w_{ult} d\Omega \quad (C.3)$$

avec $\mathbf{n}$ est le vecteur unitaire à l'interface commune entre les volumes de contrôle.

La dérivée en temps est approchée par un schéma d'Euler implicite. La discrétisation en temps est notée avec un exposant. Le pas de temps étant noté dt , on définit le temps $n + 1$ par $t^{n+1} = t^n + dt$. L'équation de conservation de la matière (C.3) devient alors :

$$\begin{aligned} V_K \frac{\{\phi\}_i^{n+1} \{S_l\}_i^{n+1} - \{\phi\}_i^n \{S_l\}_i^n}{dt} = \\ - \frac{A}{L_i} [\mathcal{D}_{i,i+1}^n (\{S_l\}_{i+1}^{n+1} - \{S_l\}_i^{n+1}) - \mathcal{D}_{i,i-1}^n (\{S_l\}_i^{n+1} - \{S_l\}_{i-1}^{n+1})] - V_K \frac{\{\alpha\}_i^{n+1} - \{\alpha\}_i^n}{dt} w_{ult} \end{aligned} \quad (C.4)$$

où

- A est la surface de l'interface commune entre les volumes de contrôle,
- L_i est la distance entre le centre des volumes de contrôle.

Une approximation semi-implicite des flux diffusifs entre les éléments voisins du maillage est utilisée dans (C.4). Pour que le schéma décrit soit conservatif, les parties explicites de cette approximation au travers du terme exprimant les propriétés de transfert sont approchées par une expression centrée entre deux éléments voisins i et $i + 1$ sous la forme :

$$\mathcal{D}_{i,i+1}^n = \frac{\mathcal{D}(\{S_l\}_i^n) + \mathcal{D}(\{S_l\}_{i+1}^n)}{2} \quad (C.5)$$

Une approximation implicite du gradient de S_l dans (C.4) est aussi utilisée afin d'obtenir une meilleure stabilité du calcul numérique. La résolution du système est réalisée à chaque pas de temps par itération à l'aide de la méthode de Newton-Raphson. Afin de minimiser le temps de calcul et les erreurs du schéma, le pas de temps est automatiquement ajusté en fonction de la variation relative des inconnues. Ce pas de temps est d'autant plus petit que la variation relative maximale des inconnus est grande.
