Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances

Véronique Baroghel-Bouny

▶ **To cite this version:**

Véronique Baroghel-Bouny. Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994. Français. NNT : . tel-00523299

HAL Id: tel-00523299

https://pastel.hal.science/tel-00523299

Submitted on 4 Oct 2010

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.

N S 17721 (4)

THESE

présentée à

L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'E.N.P.C.

Spécialité

Structures et Matériaux

par

Véronique BAROGHEL - BOUNY

CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET HYDRIQUE DES PÂTES DE CIMENT ET DES BETONS ORDINAIRES ET À TRES HAUTES PERFORMANCES

soutenue le 21 juin 1994 devant le jury composé de :

Madame	H. ZANNI	Présidente
MM.	J. ROUQUEROL	Rapporteurs
	H. VAN DAMME	
MM.	P. ACKER	Examinateurs
	J. BARON	
	J. BILLARD	
	O. COUSSY	

14

14

E.N.P.C.
INV00005

AVERTISSEMENT AU LECTEUR

Toutes les notations, abréviations, valeurs numériques, ..., utilisées dans le texte de ce mémoire, sont explicitées dans la rubrique correspondante du "**Répertoire**" situé en page 1.

De plus, tous les schémas, photos, tableaux et figures présents dans ce mémoire sont classés avec leur pagination dans la "**Liste des Illustrations**" située après le "**Sommaire Général**" du document.

En outre, au niveau de la "**Cinquième Partie**" (*Analyse des Résultats Expérimentaux*), à chaque formulation de matériau, dont les résultats sont présentés graphiquement, correspond un code (couleur + symbole de point) identique tout au long de cette partie, afin de faciliter la reconnaissance de ces formulations sur les graphiques comparatifs.

REMERCIEMENTS

Je remercie en tout premier lieu Monsieur J.F. COSTE, Directeur du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, pour avoir offert un cadre propice au bon déroulement de ce travail de recherche.

Je remercie très sincèrement, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au jury de cette thèse de doctorat et en témoignant ainsi de l'intérêt qu'ils portent à mes recherches, Madame H. ZANNI, présidente du jury, Messieurs J. ROUQUEROL et H. VAN DAMME, rapporteurs du mémoire de thèse, ainsi que Messieurs les examinateurs P. ACKER, J. BARON et O. COUSSY.

Je remercie vivement Monsieur J. BILLARD, mon directeur de thèse, pour sa confiance à l'égard de mes recherches, sa disponibilité et ses précieux conseils.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur P. ACKER, tout d'abord pour m'avoir offert les conditions nécessaires au développement de mes travaux, puis pour le temps qu'il a accordé à leur suivi, pour me faire part de ses avis pertinents et profiter de ses compétences.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur TRAN NGOC LAN, pour avoir offert à mon sujet de thèse une place de choix dans le cadre des Thèmes de Recherche du L.C.P.C., de même qu'à Monsieur Y.E. LEVY, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, ainsi qu'à Monsieur A. DUPAS, pour m'avoir fait part de son expérience technique.

Je tiens à remercier très vivement T. CHAUSSADENT, dont j'ai particulièrement apprécié la collaboration et dont les idées et l'aide compétente ont constamment motivé le développement de mes recherches.

J'exprime toute ma gratitude à Madame J. GAWSEWITCH qui a réalisé les mesures par intrusion de mercure et les observations par microscopie, et sans l'aide précieuse de laquelle un ambitieux programme d'expériences de sorption de vapeur d'eau n'aurait pu être mené à bien.

Les observations au microscope ont été réalisées au L.E.R.M. avec l'appui technique et la précieuse collaboration de Monsieur H. HORNAIN que je remercie.

Mes remerciements s'adressent également à R. DENOYEL du Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie (C.T.M.) de Marseille, pour la réalisation de mesures d'adsorption de vapeur d'eau en continu.

Je remercie également de l'intérêt permanent qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail et pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences, que ce soit en chimie pour Messieurs R. DRON et F.X. DELOYE et dans le domaine des bétons pour F. DE LARRARD.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs J. GODIN et A. BRIFAULT du L.R.P.C d'Angers, notamment pour la réalisation et le suivi des expériences de "retrait hygrométrique" et des essais mettant en œuvre la technique des sondes capacitives.

Je remercie aussi Monsieur A. ZELWER, qui a réalisé l'extraction de la phase liquide d'éprouvettes de pâtes de ciment, pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et sa motivation dans notre collaboration.

Je remercie vivement Monsieur J.C. PASMANT pour son aide technique dans le montage des dispositifs expérimentaux et la préparation des échantillons ainsi que Monsieur A. BELLOC, pour la fabrication des éprouvettes de matériaux.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur A. ATTOLOU, pour la réalisation des mesures gammadensimétriques.

L'A.R.C. P.I.R.S.E.M./C.N.R.S. *"Thermique du Bâtiment"* et le Projet Européen SCIENCE *"Characterization of Microstructure as a tool for prediction of moisture transfer in porous materials"* ont été le cadre de fructueuses collaborations. J'en remercie leurs participants.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à toutes les autres personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail.

RÉSUMÉ

Ce document présente les résultats obtenus pour différents bétons et pâtes de ciment, en ce qui concerne la microstructure, les propriétés hydriques et les déformations de retrait. En particulier, des matériaux à très hautes performances ont été étudiés (formulations avec un faible rapport eau sur ciment, contenant fumée de silice et fluidifiant).
De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées à cet effet.
Ainsi, les paramètres texturaux ont été déterminés par des méthodes classiques d'investigation de la structure poreuse (intrusion de mercure, adsorption d'azote, ...). Cependant, ces méthodes sont apparues suivant les cas incomplètes ou inadéquates pour fournir les caractéristiques exactes du réseau poreux des pâtes de ciment ou des bétons durcis, notamment dans le cas des matériaux à très hautes performances. La difficulté d'accès à la porosité fine des hydrates (gel C-S-H) est essentiellement responsable des insuffisances de ces méthodes. De plus, le séchage et le dégazage nécessaires, préalablement à la mesure, rend l'interprétation des résultats délicate.
Aussi, un autre type d'expérimentations plus pertinent a été mis en œuvre : les expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, à partir desquelles ont été obtenues les isothermes, c'est à dire les courbes " Teneur en Eau en fonction de l'Humidité Relative", à 'équilibre, à température constante (T = 23 °C) et pour chaque chemin de désorption/adsorption. L'analyse de ces courbes n'a pas seulement fourni les paramètres de texture (porosité, surface spécifique B.E.T., distribution poreuse, ...) dans le domaine des mésopores, non accessible par beaucoup d'autres méthodes, elle a aussi permis l'étude des interactions eau/solide (épaisseur du film liquide adsorbé sur la surface solide, état d'énergie de l'eau des pores, hystérésis, ...).
Les cinétiques de transfert d'humidité sont très lentes dans un tel milieu microporeux et elles sont fonction de l'épaisseur de l'échantillon testé ; l'équilibre hydrique a été établi après plusieurs mois avec nos échantillons de quelques millimètres d'épaisseur. La diffusivité a été calculée à partir des courbes de perte (ou gain) de masse en fonction du temps, pour chaque palier d'humidité relative.
Au cours de ces expériences, les déformations hygrométriques ont aussi été mesurées, afin d'évaluer le retrait de dessiccation en fonction de l'humidité relative, et de le comparer au retrait endogène.
La caractérisation hydrique a été complétée par la détermination de la répartition de la teneur en eau dans des éprouvettes en cours de séchage.
A partir d'une large panoplie expérimentale, nous avons obtenu une description complète de la structure poreuse, depuis les pores relatifs au gel C-S-H, jusqu'à l'échelle des macropores. Nous avons mis en évidence les similarités et les différences, du point de vue microstructural et hydrique, entre les différents matériaux. Nous avons ainsi quantifié l'influence des paramètres de formulation tels que, par exemple, le rapport eau sur ciment ou la présence de fumée de silice.

MOTS-CLÉS

Isotherme / sorption / vapeur d'eau / hystérésis / teneur en eau / humidité relative / autodessiccation / séchage (dessiccation) / retrait / cinétique / expérimentation / perméabilité / diffusivité /
Béton / pâte de ciment / très hautes performances / fumée de silice /
Microstructure / texture / distribution poreuse / surface spécifique / porosité / hydratation /

MICROSTRUCTURE AND MOISTURE CHARACTERIZATION OF ORDINARY AND VERY HIGH PERFORMANCE CEMENT PASTES AND CONCRETES

ABSTRACT

Results obtained for several cement pastes and concretes in the field of microstructure, shrinkage and moisture properties are presented. In particular, very high performance materials have been studied (mixes with low water-cement ratio and which contain silica fume and superplasticizer).
A variety of experimental techniques were used.
Thus, classical pore investigation methods (mercury intrusion, nitrogen adsorption, ...) were used to determine the textural parameters. Yet, these methods often appeared incomplete or inadequate to provide the exact pore network characteristics of hardened cement pastes or concretes, in particular for very high performance materials. The difficult accessibility to the thin hydrates porosity (C-S-H gel) is mainly responsible of these methods insufficiencies. Moreover, the necessary drying and outgassing, prior to the measure, make the interpretation of the results particularly hard.
So, a more pertinent type of experiment has also been carried out : water vapour desorption and adsorption tests. From these experiments, isotherms, it means "Water Content versus Relative Humidity" curves, were obtained, at equilibrium state, for a constant temperature (T = 23 °C), and for every desorption/adsorption path. The analysis of these curves doesn't only give textural parameters (porosity, B.E.T. specific surface area, pore size distribution, ...) in the mesopore range, not accessible by some other methods, but also allows the study of the water/solid surface interaction (thickness of the liquid film adsorbed on the solid surface, energy state of pore water, hysteresis, ...).
Moisture transfer kinetics are very slow in such a microporous medium and they are function of the specimen thickness ; moisture equilibrium state was established after several months with our few millimeters specimens. Diffusivity coefficients were calculated from weight loss (or gain) curves versus time, for each relative humidity step.
During these tests, hygrometrical strains were also measured, in order to evaluate desiccation shrinkage in function of relative humidity, and to compare it to autogenous shrinkage.
Moisture characterization has been completed with the determination of water content profiles on drying specimens.
By using different investigation methods, we have got a complete description of hardened cement pastes and concretes pore structure, from the C-S-H gel pores to macropores scale. We were able to point out the similarities and the discrepancies, about microstructure and moisture properties, between the different materials and to quantify the influence of mix parameters like for instance water-cement ratio or silica fume content.

KEY-WORDS

Isotherm / sorption / water vapour / hysteresis / water (moisture) content / relative humidity / self-desiccation / drying (desiccation) / shrinkage / kinetic / experimentation / permeability / diffusivity / Concrete / cement paste / very high performance / silica fume /
Microstructure / texture / pore size distribution / specific surface area / porosity / hydration /

SOMMAIRE GÉNÉRAL

SOMMAIRE GENERAL

RÉPERTOIRE

Notations 3
Nomenclature 7
Abréviations 9
Définitions 11
Valeurs Numériques 13

INTRODUCTION GÉNÉRALE 17

PREMIÈRE PARTIE : Présentation des Phénomènes d'Adsorption de Molécules de Gaz ou de Vapeur sur un Solide

I - PHENOMENES D'ADSORPTION - LES DEUX TYPES D'ADSORPTION 21
I.1 - "Physisorption" ou adsorption physique 21
I.2 - "Chimisorption" ou adsorption chimique 21
II - LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION PHYSIQUE 23
II.1 - Définition 23
II.2 - Classifications 23
II.3 - Analyse des isothermes d'adsorption types 24
II.4 - Accès aux caractéristiques texturales de l'adsorbant 27
II.5 - La théorie B.E.T. : adsorption en couches multimoléculaires en l'absence de condensation capillaire 27
II.6 - Equation B.E.T. générale : adsorption en n couches (avec n fini) 28
II.7 - Isothermes de LANGMUIR (type I) 29
II.8 - Autres théories de l'adsorption 29

DEUXIÈME PARTIE : - Les Pâtes de Ciment et Les Bétons - Caractéristiques Physico-chimiques et Microstructurales

PRÉSENTATION

I - INTRODUCTION 37
II - LES GRANULATS 38
III - LE CIMENT ET L'EAU 38
IV - LES DIFFÉRENTS BÉTONS 38

CHAPITRE I : Le Ciment Portland : fabrication et composition

I - INTRODUCTION 43
I.1 - Le ciment Romain et ses ancêtres Préhistoriques 43
I.2 - Le ciment Portland 43
II - LA FABRICATION DU CIMENT PORTLAND 43
II.1 - Procédé de fabrication 44
II.2 - Principe de la cuisson par voie sèche 46
II.3 - Influence des paramètres de fabrication sur les caractéristiques du produit final 46

III - LA COMPOSITION DU CIMENT PORTLAND 51
III.1 - Le clinker 51
III.2 - Le gypse 52
III.3 - Les ajouts éventuels 52
IV - LES CIMENTS NORMALISES 54

CHAPITRE II : L'Hydratation du Ciment Portland

I - INTRODUCTION 57
II - LES RÉACTIONS ENTRE LE CIMENT ET L'EAU 57
II.1 - Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau 57
III - LE MÉCANISME DE L'HYDRATATION 58
III.1 - Le mécanisme LE CHATELIER 58
IV - LES HYDRATES FORMÉS 58
IV.1 - Principaux hydrates 58
IV.1.1 - Hydrates simples ou hydroxydes 58
IV.1.2 - Composés hydratés binaires 58
IV.1.3 - Composés hydratés ternaires 59
IV.2 - Réactions chimiques 59
V - CHRONOLOGIE DE L'HYDRATATION - PRISE ET DURCISSEMENT 60
V.1 - Période de gâchage (premier effet thermique) 61
V.2 - Période dormante (inertie thermique) 61
V.3 - Période de prise ou d'accélération 61
V.4 - Période de durcissement (second effet thermique) 61
V.5 - Période de ralentissement 62
VI - DESCRIPTION DE L'HYDRATATION DU CIMENT À L'AIDE DE LA THÉORIE DE LA PERCOLATION 69
VII - CONSÉQUENCES PHYSIQUES DES RÉACTIONS D'HYDRATATION 69
VII.1 - La contraction LE CHATELIER 69
VII.2 - Le gonflement structural 69
VII.3 - L'autodessiccation 70
VII.4 - Exothermie des réactions - Enthalpie (chaleur) d'hydratation 70
VIII - CINÉTIQUE DE L'HYDRATATION 71
VIII.1 - Facteurs influençant la cinétique de l'hydratation 72

CHAPITRE III : La Microstructure de la Pcd et du Béton Durci

I - INTRODUCTION 75
II - MINÉRALOGIE ET MORPHOLOGIE DES PRINCIPAUX HYDRATES DE LA PCD 75
II.1 - Les Silicates de Calcium Hydratés C-S-H 75
II.2 - La portlandite $Ca(OH)_2$ 78
II.3 - Les Aluminates de Calcium Hydratés 78
II.4 - La géhlénite hydratée C_2ASH_8 79
II.5 - Les Sulfo-Aluminates de Calcium Hydratés 79
III - CARACTÉRISTIQUES TEXTURALES DE LA PCD ET DU BETON DURCI 79
III.1 - Porosité volumique totale 79
III.2 - Distribution des tailles de pores 80
III.2.1 - Les pores "capillaires" 81
III.2.2 - Les pores relatifs aux hydrates 81
III.3 - Surface spécifique 81
III.4 - Topologie fractale 82
IV - L'INTERFACE PÂTE/GRANULAT OU "AUREOLE DE TRANSITION " DU BETON DURCI 82
IV.1 - Cas des granulats très peu poreux 83
IV.2 - Cas des granulats très poreux 83
V - L'EAU DANS LA PCD ET LE BETON DURCI 84
V.1 - Etats de l'eau dans la pcd 84
V.1.1 - L'eau chimiquement liée 85
V.1.2 - L'eau adsorbée 85
V.1.2.1 - Répartition de l'eau adsorbée dans l'unité structurale de C-S-H 85
V.1.3 - L'eau capillaire 87

V.1.4 - L'eau libre 87
V.2 - Distinction entre eau "évaporable" et eau "non évaporable" 87
V.3 - Composition de la phase liquide interstitielle de la pcd et du béton durci 88

CHAPITRE IV : Les Bétons à Hautes et Très Hautes Performances

I - INTRODUCTION 91
II - LE RAPPORT E/C 91
III - LES FLUIDIFIANTS 91
IV - LES FUMEES DE SILICE 94
V - LA MICROSTRUCTURE DES B.T.H.P. 95

TROISIEME PARTIE : Présentation du Comportement Hydrique de la Pcd et du Béton Durci

CHAPITRE I : Le Séchage naturel du Béton : Conséquences sur le Comportement Mécanique et sur la Durabilité des Ouvrages

I - LE SECHAGE NATUREL DU BETON : PRESENTATION 103
II - CONSEQUENCES DU SECHAGE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET SUR LA DURABILITE DES OUVRAGES 103
II.1 - Influence du séchage sur les caractéristiques mécaniques 104
II.2 - Le retrait de dessiccation 104
II.2.1 - Effets locaux dans la pcd et dans le béton 104
II.2.2 - "Effet de structure" - Fissuration superficielle 104
II.3 - Le fluage de dessiccation 105
II.4 - Caractéristiques de la "peau" du béton 106
III - MÉCANISMES DE RETRAIT DE DESSICCATION 106
III.1 - Le retrait par variation de la dépression capillaire 107
III.2 - Le retrait par variation de la tension (ou de l'énergie) superficielle du solide 107
III.3 - Le retrait par variation de la pression de disjonction 108

CHAPITRE II : Capillarité et Phénomènes de Sorption de Vapeur d'Eau dans la Pcd

I - INTRODUCTION 115
II - ABSORPTION D'EAU PAR CAPILLARITÉ 115
III - HYGROSCOPICITE DU MATERIAU : PHENOMENES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU 116
III.1 - Définition du milieu poreux considéré et hypothèses 116
III.2 - Rôle de la surface minérale dans les phénomènes de sorption de vapeur d'eau 118
III.3 - Etude thermodynamique 119
III.3.1 - Le potentiel chimique de l'eau (liquide) des pores 119
III.3.2 - L'équation de KELVIN-LAPLACE : équilibre dans les pores de l'eau liquide avec la phase gazeuse 120
III.3.3 - Le potentiel matriciel 122
III.4 - La condensation capillaire 122
III.5 - L'Humidité Relative h : variable d'état thermodynamique 123
III.6 - Activité de l'eau interstitielle 124
III.7 - Les isothermes de sorption de vapeur d'eau 124

CHAPITRE III : Transferts d'Humidité à travers le réseau poreux de la Pcd en régime Isotherme

I - MÉCANISMES DE TRANSFERT D'HUMIDITÉ 127
I.1 - Mécanismes fondamentaux 127
I.2 - Illustration : le séchage de la pcd (ou du béton) 127
II - LA MODÉLISATION DES TRANSFERTS D'HUMIDITÉ EN MILIEU POREUX 128

II.1 - Axes de recherches actuels....128
II.1.1 - La méthode d'homogénéisation....128
II.1.2 - L'approche microscopique de type réseau, faisant appel à la notion de percolation....129
II.1.3 - L'approche à l'échelle macroscopique....130
II.2 - L'hypothèse du transfert d'humidité isotherme....130
II.3 - Lois phénoménologiques du transfert d'humidité....130
II.3.1 - Flux d'un fluide à travers un solide poreux : la loi de DARCY....130
II.3.1.1 - Application de la loi de DARCY au transfert d'humidité dans la pcd....131
II.3.1.2 - Relation entre structure poreuse et perméabilité....132
II.3.2 - Processus diffusionnel : la loi de FICK....133
II.3.2.1 - Diffusion de la vapeur d'eau dans l'air....133
II.3.2.2 - Diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse d'un milieu poreux non saturé....134
II.3.2.3 - Transfert de vapeur par processus de KNUDSEN....134
II.3.2.4 - Relation entre structure poreuse et diffusivité....135
II.3.2.5 - Loi de FICK modifiée dans le cas monodimensionnel....136
II.3.2.6 - Notion de "perméabilité" à la vapeur....136
II.4 - Description mathématique à l'échelle macroscopique du transfert d'humidité dans la pcd en régime isotherme....138
II.4.1 - Transfert d'humidité sous forme liquide....139
II.4.2 - Transfert d'humidité sous forme vapeur....139
II.4.3 - Equation générale du transfert de masse en régime isotherme....140

QUATRIÈME PARTIE : Etude Expérimentale

PRÉSENTATION

I - OBJECTIF....149
II - FORMULATIONS DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS....149
III - CONTENU DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE....149
III.1 - Caractérisation des composants anhydres....151
III.2 - Caractérisation des matériaux frais....151
III.3 - Suivi de l'évolution de la structuration des matériaux....151
III.4 - Analyse de la microstructure des matériaux durcis....151
III.4.1 - Minéralogie....151
III.4.2 - Texture....152
III.5 - Caractérisation texturale et hydrique des matériaux durcis : analyse des isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau....152
III.6 - Analyse du comportement hydrique - Application au séchage des structures....152
III.6.1 - Analyse des cinétiques de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau....152
III.6.2 - Calcul de la perméabilité....152
III.6.3 - Répartition de la teneur en eau....152
III.6.4 - Mesure des déformations hygrométriques libres des matériaux durcis....152
IV - CONFECTION ET CONSERVATION DES ÉPROUVETTES ET DES ÉCHANTILLONS....153
IV.1 - Confection et conservation des éprouvettes....153
IV.2 - Préparation et conservation des échantillons....153

CHAPITRE I : Investigation de la Structure Poreuse des Matériaux Durcis

I - OBJECTIF....157
II - TECHNIQUES D'INVESTIGATION....157
III - DÉFAUTS GÉNÉRAUX DES TECHNIQUES NÉCESSITANT UN SÉCHAGE PRÉALABLE....158
IV - TECHNIQUES D'INVESTIGATION EN PRÉSENCE DE LA PHASE LIQUIDE....159
IV.1 - La thermoporométrie....159

IV.2 - Les techniques S.A.X.S. et S.A.N.S. 160
V - CHOIX DU PRÉTRAITEMENT 161
V.1 - Choix de la température 161
V.2 - Modes de séchage adoptés pour nos échantillons 162
VI - MESURE DE LA MACRO ET DE LA MÉSOPOROSITÉ PAR POROSIMÉTRIE AU MERCURE 165
VI.1 - Principe de la mesure 165
VI.2 - Appareillages et procédés expérimentaux 165
VII - DÉTERMINATION DE LA POROSIMÉTRIE ET DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE PAR ADSORPTION D'AZOTE 166
VII.1 - Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T. 166
VII.2 - Appareillages et procédés expérimentaux 167

CHAPITRE II : Expériences de Sorption de Vapeur d'Eau sur Pcd et Bétons Durcis - Mise au point d'un Mode Opératoire -

I - INTRODUCTION 171
II - OBJECTIFS DES EXPÉRIENCES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU 171
III - PRINCIPE DE CES EXPÉRIENCES 171
IV - MISE AU POINT D'UN MODE OPÉRATOIRE 172
IV.1 - Prise en compte de l'évolution du matériau 173
IV.2 - Risque de carbonatation des échantillons de pcd ou de béton durci 173
IV.2.1 - Réactions chimiques de carbonatation 173
IV.2.2 - Caractéristiques de ces réactions 174
IV.2.3 - Effets de la carbonatation sur des échantillons de pcd ou de béton durci 175
IV.2.4 - Précautions prises 178
IV.3 - Choix des échantillons pour les expériences de sorption de vapeur d'eau 178
IV.3.1 - Echantillons sous forme de disques minces 178
IV.3.2 - Echantillons broyés 179
IV.3.2.1 - Choix de la granulométrie 179
IV.3.2.2 - Avantages et inconvénients des broyats 179
IV.3.3 - échantillons adoptés 180
IV.4 - Choix du mode de conservation des échantillons sciés ou broyés 180
IV.4.1 - Conservation d'échantillons de pcd dans de l'eau pure 180
IV.4.2 - Conservation d'échantillons de pcd dans de l'eau saturée en chaux 181
IV.4.3 - Conservation d'échantillons de pcd dans un liquide adéquat 181
IV.4.4 - Conséquences pour nos échantillons et vérification expérimentale 181
IV.4.5 - Influence des conditions de conservation sur les échantillons broyés 182
IV.4.6 - Mode de conservation adopté 183
IV.5 - Choix de la température 183
IV.6 - L'installation expérimentale 184
IV.7 - Procédure de pesée 184
V - DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES 186
V.1 - Série n° 1 186
V.2 - Série n° 2 186
VI - ÉVALUATION DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE ADOPTÉE 186

CHAPITRE III : Description des Expériences de Gammadensimétrie sur Matériaux Durcis

I - OBJECTIF 191
II - PRINCIPE DE LA MESURE ET MÉTHODE D'EXPLOITATION 191
III - APPAREILLAGE D'ESSAI 192
IV - PROCÉDURE ADOPTÉE POUR NOS EXPÉRIENCES 192
IV.1 - Les éprouvettes testées 193

CINQUIÈME PARTIE : Analyse des Résultats

CHAPITRE I : Suivi de l'évolution de la Structuration des Matériaux

I - INTRODUCTION....201
II - CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX FRAIS....201
III - CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES DES BÉTONS....201
III.1 - Essais réalisés....201
III.2 - Résultats....202
IV - ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE INTERSTITIELLE DES PÂTES DE CIMENT....203
IV.1 - Méthode et expériences réalisées....203
IV.2 - Résultats....204
IV.3 - Analyse des résultats....205
V - AUTODESSICCATION DES MATÉRIAUX....206
V.1 - Mesure directe de l'humidité relative interne....206
V.1.1 - Description des expériences....206
V.1.2 - Résultats....207
V.1.3 - Analyse des résultats....209
V.1.3.1 - Influence du rapport E/solide....209
V.1.3.2 - Influence de la nature du ciment....212
V.1.3.3 - Conséquences du point de vue de la durabilité....213
V.1.3.4 - Conséquences de l'autodessiccation sur l'hydratation....214
V.2 - Suivi de l'autodessiccation par sondes capacitives....219
V.2.1 - Description des expériences....219
V.2.2 - Résultats....219
V.2.3 - Corrélation entre fréquence et H.R. interne....220
V.3 - Mesure des déformations endogènes libres....222
V.3.1 - Définition des déformations endogènes....222
V.3.2 - Origines des déformations endogènes....222
V.3.3 - Description des expériences réalisées....222
V.3.4 - Résultats....223
V.3.5 - Corrélation entre déformations endogènes libres et fréquences....224
V.3.6 - Corrélation entre déformations endogènes libres et H.R. interne....226
V.3.7 - Influence du rapport E/C....228
V.3.8 - Comparaison entre pâte et béton....228
V.3.9 - Mécanismes responsables du retrait d'autodessiccation....228
VI - DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'HYDRATATION DES MATERIAUX....229
VI.1 - Définition du degré d'hydratation....229
VI.2 - Propriétés du degré d'hydratation....229
VI.3 - Détermination directe du degré d'hydratation....229
VI.3.1 - Visualisation de l'état d'hydratation des matériaux par microscopie....230
VI.3.2 - Estimation quantitative par D.R.X. de l'anhydre C_3S résiduel....241
VI.3.3 - Résultats obtenus par analyse d'images....241
VI.4 - Détermination indirecte du degré d'hydratation....241
VI.4.1 - Détermination de (α) par les quantités d'eau chimiquement liée....242
VI.4.1.1 - Obtention de $W_\chi(\infty)$....242
VI.4.1.2 - Obtention de $W_\chi(t)$ à partir des résultats d'A.T.G....243
VI.4.1.3 - Obtention de $\alpha(t)$ à partir des résultats d'A.T.G....244
VI.4.1.4 - Obtention de W_χ à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau....245
VI.4.1.5 - Obtention de (α) à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau....246
VI.5 - Comparaison des résultats expérimentaux....246

CHAPITRE II : Analyse de la Microstructure des Matériaux Durcis par des méthodes classiques d'investigation

I - INTRODUCTION....251
II - MINERALOGIE DE LA MATRICE PÂTE DE CIMENT ET MORPHOLOGIE DES HYDRATES....251
II.1 - Observations générales....252
II.2 - La portlandite $Ca(OH)_2$....263
II.3 - Le gel C-S-H....269

II.4 - Les "grains de HADLEY" 273
III - INTERFACE PÂTE/GRANULAT DES BÉTONS 279
IV - MICROFISSURATION DES MATÉRIAUX DURCIS 285
V - BULLES D'AIR DANS LES MATÉRIAUX DURCIS 285
VI - INVESTIGATION DE LA STRUCTURE MACRO ET MÉSOPOREUSE 289
VI.1 - Mesure de la macro et de la mésoporosité par intrusion de mercure 289
VI.1.1 - Porosité volumique totale 289
VI.1.2 - Masse volumique apparente 289
VI.1.3 - Distribution poreuse des pcd 290
VI.1.4 - Distribution poreuse des bétons 291
VI.1.5 - Interprétation 294
VI.1.5.1 - Identification des modes poreux 294
VI.1.5.2 - Influence des fs 299
VI.1.5.3 - Conclusions 300
VI.2 - Mesure de la mésoporosité et de la surface spécifique par sorption d'azote 300
VI.2.1 - Surface spécifique "B.E.T." 300
VI.2.2 - Distribution poreuse des pcd 302
VI.3 - Evaluation de ces méthodes (classiques) d'investigation de la structure poreuse 303

CHAPITRE III : Analyse des Isothermes de Désorption et d'Adsorption de Vapeur d'Eau Caractérisation Texturale et Hydrique des Matériaux Durcis

I - INTRODUCTION 307
II - INFLUENCE DE LA CINETIQUE DE DESORPTION 307
III - ANALYSE DES ISOTHERMES EXPÉRIMENTALES DE DÉSORPTION ET D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU OBTENUES SUR NOS MATÉRIAUX DURCIS 313
III.1 - Résultats généraux 313
III.2 - Type des isothermes expérimentales de désorption/adsorption 317
III.3 - Influence des paramètres de formulation 320
III.3.1 - Comparaison pcd/béton 321
III.3.2 - Influence du rapport E/C 322
III.3.3 - Influence des fs 324
III.3.4 - Nature du ciment 325
III.4 - Influence des dimensions des échantillons 325
III.5 - Hystérésis entre désorption et adsorption 325
III.5.1 - Interprétation de l'hystérésis pour H.R. > 33 % 326
III.5.2 - Interprétation de l'hystérésis pour H.R. < 33 % 327
IV - CARACTÉRISATION TEXTURALE ET HYDRIQUE PAR EXPLOITATION DES ISOTHERMES 329
IV.1 - Démarche 329
IV.1.1 - Phase "adsorbée" 329
IV.1.2 - Phase "capillaire" 330
IV.1.3 - Coexistence des deux phases 330
IV.2 - Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T 331
IV.2.1 - Méthode générale 331
IV.2.2 - Encombrement d'une molécule adsorbée dans la couche monomoléculaire 332
IV.2.3 - Expression de la surface spécifique dans le cas de l'adsorption d'eau 333
IV.2.4 - Résultats expérimentaux 333
IV.2.5 - Comparaison pcd/béton 334
IV.2.6 - Influence de la nature du ciment 335
IV.2.7 - Influence du degré d'hydratation et de la réaction pouzzolanique 335
IV.2.8 - Influence du séchage préalable à l'adsorption 336
IV.2.9 - Influence de l'adsorbat utilisé 337
IV.2.10 - Comparaison avec les résultats obtenus par S.A.X.S. ou S.A.N.S. ..338
IV.2.11 - Comparaison avec le modèle d'ARANOVICH 339
IV.3 - Evaluation de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée 339
IV.3.1 - Epaisseur moyenne d'une couche monomoléculaire adsorbée 339
IV.3.2 - Nombre de couches adsorbées 340
IV.3.3 - Epaisseur statistique moyenne du film adsorbé 340

IV.3.4 - "Courbes t" issues de la littérature....340
IV.3.5 - Comparaison entre résultats expérimentaux et "courbes t"....341
IV.4 - Détermination de la porosité volumique totale....343
IV.5 - Détermination du rayon poreux moyen....344
IV.6 - Détermination de la porosimétrie et de la surface spécifique par la méthode B.J.H....345
IV.6.1 - Description de la méthode....345
IV.6.2 - Surface spécifique et volume poreux cumulés....347
IV.6.3 - Distribution des mésopores et des micropores....348
IV.6.3.1 - Identification des modes poreux....350
IV.6.3.2 - Comparaison avec d'autres méthodes....351
IV.7 - Comparaison des différentes méthodes de caractérisation texturale utilisées...352
IV.8 - Proportions volumiques des différentes gammes de pores....352
IV.9 - Porosité volumique totale correspondant à toute la gamme de pores....353
IV.10 - Topologie fractale....353
IV.11 - Interprétation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption....355
IV.12 - Energie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche....356
IV.13 - Conclusions....357

CHAPITRE IV : Analyse du Comportement Hydrique
- Application au Séchage des Structures -

I - INTRODUCTION....361
II - ANALYSE DES CINÉTIQUES EXPÉRIMENTALES DE DÉSORPTION ET D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU....361
II.1 - Introduction....361
II.2 - Cinétiques de désorption de vapeur d'eau....362
II.3 - Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau....367
II.4 - Calcul de la diffusivité hydrique (D) à partir des cinétiques expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau....372
II.4.1 - Position du problème....372
II.4.2 - Résolution du problème....374
II.4.3 - Résultats....376
III - DETERMINATION DE LA "PERMEABILITE" DE NOS MATERIAUX....378
III.1 - Introduction....378
III.2 - Détermination de la perméabilité à partir de la formule de KATZ - THOMPSON...379
III.2.1 - Résultats....379
III.2.2 - Analyse des résultats....380
IV - RÉPARTITION DE LA TENEUR EN EAU DANS DES ÉPROUVETTES EN COURS DE SÉCHAGE....382
IV.1 - Résultats des mesures de gammadensimétrie....382
IV.1.1 - Comparaison entre mesures de gammadensimétrie et pesées....384
IV.1.2 - Analyse des résultats....387
IV.2 - Résultats obtenus à partir des sondes capacitives....390
IV.2.1 - Analyse des résultats....392
V - DEFORMATIONS HYGROMÉTRIQUES LIBRES DES MATERIAUX DURCIS....394
V.1 - Introduction....394
V.2 - Description des expériences réalisées....394
V.3 - Résultats....401
V.4 - Analyse des résultats....402
V.4.1 - Comparaison avec les résultats de la littérature....402
V.4.2 - Comparaison entre pcd et béton....403
V.4.3 - Comparaison entre matériaux ordinaires et T.H.P....404
V.4.4 - Comparaison avec les déformations endogènes....404
V.4.5 - Fissuration superficielle....404
V.5 - Application au séchage des structures....405

CONCLUSIONS GÉNÉRALES....409

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 413

ANNEXES

ANNEXE I : Les Forces Intermoléculaires d'Attraction

I - LES FORCES DE VAN DER WAALS 431
I.1 - Rayon de VAN DER WAALS 431
II - LA LIAISON HYDROGENE 432
II.1 - Nature de la liaison Hydrogène 432
II.2 - Energies mises en jeu 432
II.3 - Longueur de la liaison Hydrogène 432

ANNEXE II : Les Théories concernant l'Adsorption de Molécules de Gaz ou de Vapeur sur un Solide

I - LA THEORIE B.E.T. : ADSORPTION EN COUCHES MULTIMOLECULAIRES EN L'ABSENCE DE CONDENSATION CAPILLAIRE 437
I.1 - Hypothèses 437
I.2 - Equation des isothermes d'adsorption (lorsque le nombre de couches n'est pas limité) 437
II - LA THÉORIE DE LANGMUIR : ADSORPTION EN UNE COUCHE MONOMOLÉCULAIRE 441
II.1 - Hypothèses 441
II.2 - Equation des isothermes d'adsorption de type I 441

ANNEXE III : L'Equation de LAPLACE

I - PRÉAMBULE : CRITÈRE DE MOUILLAGE 445
II - L'EQUATION DE LAPLACE 446
II.1 - Equation générale 446
II.2 - Influence de la géométrie de l'interface 446
II.2.1 - Cas d'un ménisque sphérique 446
II.2.2 - Cas d'une interface cylindrique 447
II.3 - Influence de la paroi des pores (cas d'un ménisque sphérique) 447
II.3.1 - Cas particulier d'une phase parfaitement mouillante 448
III - APPLICATIONS 448
III.1 - Interface H_g/vide dans un capillaire cylindrique 448
III.2 - Interface eau liquide/phase gazeuse air humide 449

ANNEXE IV : Rappel Thermodynamique : le Potentiel Chimique

I - DEFINITION 453
II - APPLICATIONS DANS LE CAS D'UNE TRANSFORMATION ISOTHERME 454
II.1 - Cas d'un liquide incompressible 454
II.2 - Cas d'un gaz parfait 454

ANNEXE V : Les Ciments Normalisés

I - NORME FRANÇAISE POUR LES CIMENTS COURANTS 457
I.1 - Catégories 457
I.2 - Classes 457
I.3 - Sous-classes 458
II - NOUVELLE NORME EUROPÉENNE POUR LES CIMENTS COURANTS 458

ANNEXE VI :

La Formule de BOGUE 459

ANNEXE VII : Compléments sur l'Hydratation du Ciment Portland

I - LES MÉCANISMES ÉLÉMENTAIRES D'ACTION DE L'EAU SUR LES PARTICULES DE CIMENT 463
- I.1 - L'adsorption 463
- I.2 - L'hydrolyse 463
- I.3 - La dissolution 463
- I.4 - La solvatation 463
- I.5 - La cristallisation 464

II - LE GONFLEMENT ETTRINGITIQUE 464
III - LES ADJUVANTS ACCÉLÉRATEURS OU RETARDATEURS DE L'HYDRATATION 465
- III.1 - Les accélérateurs 465
- III.2 - Les retardateurs 465

ANNEXE VIII : La méthode des Solutions Salines Saturées - Application aux Expériences de Sorption de Vapeur d'Eau -

I - PRINCIPE DE LA MÉTHODE 469
II - APPLICATIONS 469
III - CHOIX DES SELS POUR LES EXPÉRIENCES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU 470

ANNEXE IX : Caractéristiques des Matériaux de la Série n° 1 (formulations "B" et "C")

I - FORMULATIONS DU BÉTON ET DE LA PÂTE DE CIMENT 473
II - CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSANTS ANHYDRES 473
- II.1 - Squelette granulaire 473
- II.2 - Ciment 473

III - CARACTÉRISTIQUES DU BÉTON FRAIS 475
IV - CONFECTION ET CONSERVATION DES ÉPROUVETTES 475

ANNEXE X : Caractéristiques des Matériaux de la Série n° 2 (formulations "BO" et "CO" , "BH" et "CH")

I - FORMULATIONS DES BÉTONS ET DES PÂTES DE CIMENT 479
- I.1 - Les Bétons 479
- I.2 - Les Pâtes de Ciment 479

II - CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSANTS ANHYDRES 479
- II.1 - Squelette granulaire 479
- II.2 - Ciment 480
- II.3 - Fumée de silice 481
- II.4 - Adjuvant : fluidifiant 482

III - CARACTÉRISTIQUES DES BÉTONS FRAIS 483
IV - CONFECTION ET CONSERVATION DES ÉPROUVETTES 483

ANNEXE XI :

Caractéristiques Techniques des Appareils d'Essais 485

LISTE DES ILLUSTRATIONS

- Schémas
- Photos
- Tableaux
- Figures

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Schémas

schéma 1 : Obtention du béton. 37
schéma 2 : Procédé de fabrication du ciment Portland. 45
schéma 3 : Organigramme des expériences réalisées. 150
schéma 4 : Domaine d'utilisation des principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux. 158

Photos

photo 1 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par électrons secondaires 215
photo 2 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par électrons secondaires 215
photo 3 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 300), sur la surface polie d'un échantillon de pcd "CH" âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 217
photo 4 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de pcd "CH" âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 233
photo 5 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de pcd "CO" âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 233
photo 6 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de pcd "C" âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 235
photo 7 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton "BH" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 237
photo 8 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton "BO" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 237
photo 9 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton "B" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or) 239
photo 10 : Pcd "C" (CPA HP de la Frette ; E/C = 0,45) 255
photo 11 : Pcd "C" (CPA HP de la Frette ; E/C = 0,45) 255
photo 12 : Pcd "CO" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,348). 256
photo 13 : Pcd "CO" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,348) 256
photo 14 : Pcd "CH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018). 257
photo 15 : Pcd "CO" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,348). 258
photo 16 : Pcd "CH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018). 259
photo 17 : Béton "BH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018) 260
photo 18 : Béton "BH". Ponts cristallins de $Ca(OH)_2$ entre les grains anhydres. 260
photo 19 : Béton "BO" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,487) 261

photo 20 : Béton "B" (CPA HP de la Frette ; E/C = 0,45).....262
photo 21 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 7000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "C" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....265
photo 22 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "C" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....265
photo 23 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "CH" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....266
photo 24 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "CH" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....266
photo 25 : Pcd "CH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).....267
photo 26 : Pcd "CH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).....267
photo 27 : Béton "BH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).....268
photo 28 : Béton "BH" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).....268
photo 29 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 10000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "C" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....271
photo 30 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 10000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "CO" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....271
photo 31 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "CH" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....275
photo 32 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "CO" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....275
photo 33 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 2000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "C" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....277
photo 34 : Béton "BH". Interface pâte/granulat siliceux.....281
photo 35 : Béton "BO". Interface pâte/granulat siliceux.....281
photo 36 : Béton "BH". Interface pâte/granulat calcaire. Faisceaux de $Ca(OH)_2$ à l'interface.....282
photo 37 : Béton "BH". Interface pâte/granulat calcaire. Faisceaux de $Ca(OH)_2$ à l'interface.....282
photo 38 : Béton "BO". Interface pâte/granulat calcaire avec cristaux de $Ca(OH)_2$ qui suivent le contour du granulat.....283
photo 39 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton "BO" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....287
photo 40 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton "BH" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).....287
photo 41 : Dispositif de mesure de la déformation diamétrale hygrométrique libre d'un disque de béton durci (exp. 5000).....397
photo 42 : Vue d'ensemble d'un bain thermostaté destiné à l'expérience 5000, en cours de montage au L.R.P.C. d'Angers.....399

photo 43 : Vue latérale d'un bain thermostaté au cours de l'expérience 5000. La lecture des comparateurs s'effectue à travers la cuve transparente. 399

Tableaux

tableau 1 : Caractéristiques des deux types d'adsorption (d'après [128]).....22
tableau 2 : Chaleur d'hydratation des constituants du ciment Portland. 71
tableau 3 : Mesure de la porosité volumique totale de différents granulats, effectuée au porosimètre à mercure *Carlo ERBA "Porosimeter 2000 WS"* de la division B.C.O.A. du L.C.P.C.. 80
tableau 4 : Principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux.....157
tableau 5 : Résistance caractéristique à la compression (f_c), en fonction de l'âge, pour les bétons de la Série n° 2, conservés sous enveloppe adhésive d'aluminium. 202
tableau 6 : Module d'YOUNG (E), en fonction de l'âge, pour les bétons de la Série n° 2, conservés sous enveloppe adhésive d'aluminium. 203
tableau 7 : Mesures de l'H.R. régnant au-dessus des solutions extraites et valeurs du pH calculé à partir du titrage acido-basique avec HCl (N) de ces solutions.....204
tableau 8 : Concentrations ioniques déterminées par méthode spectrométrique et valeurs du pH de la solution calculé à partir de ces concentrations.....204
tableau 9 : Etat hydrique d'une éprouvette de pâte "CO", âgée initialement de 28 jours, à différentes étapes de l'expérience. 206
tableau 10 : Quelques résultats chiffrés des mesures d'H.R. interne effectuées par sonde hygrométrique, à T = 21 °C, sur les matériaux de la Série n° 2.....208
tableau 11 : Caractéristiques des matériaux de la Série n° 2.....210
tableau 12 : Déformations longitudinales endogènes libres, à T = 20 °C, des matériaux de la Série n° 2, données pour quelques échéances particulières. 223
tableau 13 : Calcul du degré d'hydratation (α), à partir des résultats de D.R.X., pour nos matériaux T.H.P. âgés de 6 mois.....241
tableau 14 : Calcul du degré d'hydratation (α), à partir des résultats d'analyse d'images obtenus par K. SCRIVENER sur les pcd "CO" et "CH", conservées dans l'eau et âgées de 3 mois.....241
tableau 15 : Calcul de W_χ (∞) pour la série n° 1 (ciment CPA HP de La Frette). 243
tableau 16 : Calcul de W_χ (∞) pour la série n° 2 (ciment CPA 55 HTS du Teil).....243
tableau 17 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α), en fonction de l'âge du matériau, à partir des résultats d'A.T.G., pour le béton " BO ".....244
tableau 18 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α), à partir des résultats d'A.T.G., pour les matériaux de la Série n° 2, âgés de 3 mois.....245
tableau 19 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α) des matériaux, à long terme, à partir de la quantité d'eau évaporable mesurée par désorption de vapeur d'eau entre H.R. = 100 % et H.R. = 3 %. 246
tableau 20 : Teneurs en $Ca(OH)_2$, déterminées par A.T.G., des matériaux de la Série n° 2 âgés de 6 mois, et conservés à T = 21 °C et à H.R. = 100 %. 263
tableau 21 : Suivi, par A.T.G., de l'évolution de la teneur en $Ca(OH)_2$ du béton "BH" en fonction de l'âge du matériau.....264
tableau 22 : Mesures de porosité volumique totale effectuées au porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. et au porosimètre du L.E.R.M., sur nos matériaux âgés d'un an et demi.....289
tableau 23 : Comparaison des masses volumiques apparentes obtenues par intrusion de mercure et pycnométrie à l'eau, sur les matériaux de la Série n° 2 âgés d'un an et demi.....290
tableau 24 : Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur nos matériaux, âgés d'un an et demi, par différentes méthodes. 301
tableau 25 : Rayon poreux (r_p) correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse de nos pcd obtenue par application de la méthode B.J.H. à l'isotherme de désorption d'azote (T = 77 K, appareil automatique *MICROMERITICS*).....303
tableau 26 : Détermination de la surface spécifique (S_S B.E.T.), accessible aux molécules H_2O, par application de la méthode B.E.T. sur le domaine des faibles H.R. de nos isothermes d'adsorption de vapeur d'eau expérimentales.....334

tableau 27 : Détermination de la surface spécifique (S_S B.E.T.), accessible aux molécules H_2O, par application de la méthode B.E.T. sur le domaine des faibles H.R. de nos isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau. 335
tableau 28 : Comparaison des valeurs des surfaces spécifiques déterminées par la méthode B.E.T. (S_S B.E.T.) à partir d'expériences d'adsorption d'eau sur nos pcd séchées préalablement par deux méthodes différentes. 337
tableau 29 : Comparaison des valeurs de surface spécifique (S_S B.E.T.) obtenues par adsorption de molécules N_2 et H_2O, sur nos pcd. 337
tableau 30 : Porosité volumique totale (n), calculée à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau pour nos matériaux, âgés d'un an et demi....344
tableau 31 : Résultats des calculs de rayon poreux moyen ($r_{pmoy.}$) effectués sur nos matériaux, âgés d'un an et demi, à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau. 345
tableau 32 : Comparaison de la surface spécifique cumulée ($S_{S\,cum.}$) et du volume poreux cumulé ($V_{p\,cum.}$), déterminés par application de la méthode B.J.H., avec respectivement, la surface spécifique (S_S B.E.T.) et le volume total liquide adsorbé $V_{dés.}(h=1)$, obtenus à partir des isothermes expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau (L.C.P.C.), pour nos matériaux âgés d'un an et demi. 347
tableau 33 : Rayon poreux (r_p) correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse de nos matériaux obtenue par application de la méthode B.J.H. à nos isothermes expérimentales de désorption de vapeur d'eau. 350
tableau 34 : Comparaison des valeurs de surface spécifique (S_S) obtenues pour $r_p >$ 40 Å, par différentes méthodes, sur nos pcd. 352
tableau 35 : Comparaison des volumes poreux (V_p) en fonction de la gamme de pores considérée pour nos pcd, âgés d'un an et demi. 353
tableau 36 : Calcul de la porosité volumique totale (n) correspondant à toute la gamme de pores. 353
tableau 37 : Résultats des calculs d'énergie (chaleur) molaire d'adsorption des molécules H_2O sur la surface solide de nos matériaux, à partir des isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau. 357
tableau 38 : Exemples de valeurs du coefficient A en fonction du paramètre α choisi. 376
tableau 39 : Perméabilité intrinsèque équivalente (k') obtenue pour différentes pcd. 380
tableau 40 : Comparaison entre la masse globale initiale $m(t_i)$ obtenue par pesée et l'intégration sur toute l'éprouvette $S(t_i) = \pi.(x/2)^2.\, I_1$ des mesures gammadensimétriques effectuées à l'instant initial t_i. 385
tableau 41 : Comparaison entre g(t) et R(t), pour t = 2 mois. 386
tableau 42 : Comparaison entre g(t) et R(t), pour t = 4 mois. 386
tableau 43 : Comparaison entre g(t) et R(t), pour t = 1 an. 387
tableau 44 : Comparaison des différentes valeurs de masses volumiques. 388
tableau 45 : Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux donnés dans la référence [112], pour une durée de séchage à H.R. = 50 % et à T = 20 °C égale à t = 2 mois. ..389
tableau 46 : Déformations diamétrales hygrométriques libres obtenues en désorption. 401
tableau 47 : Déformations longitudinales hygrométriques libres obtenues en désorption, par K.K. HANSEN du L.B.M. de Lyngby (Danemark). 403
tableau 48 : Déformations longitudinales hygrométriques libres obtenues en désorption, à T = 20 °C, sur une pâte de ciment âgée de 28 jours et de rapport E/C = 0,3, [157]. 403
tableau 49 : Comparaison entre déformations libres endogènes et hygrométriques pour les matériaux de la Série n° 2. 404

tableau A.VIII.1 : Humidité Relative de l'air au-dessus de solutions salines saturées, à T = 23 °C. 470
tableau A.X.1 : Teneur en ions chlorures et en alcalis du fluidifiant LOMAR D. 483

Figures

fig. 1 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption (BRUNAUER & al., 1940, [152]) 24
fig. 2 : Les six types d'isothermes, d'après la classification de l'I.U.P.A.C. (recommandations 1984, [133]). 24
fig. 3 : Types de pente possibles au voisinage de $P/P_O = 1$, pour les isothermes d'adsorption (GREGG, [7]).....27
fig. 4 : Influence de la valeur du nombre de couches moléculaires adsorbées (n), sur l'isotherme d'adsorption (ROUQUEROL F., 1992).....29
fig. 5 : Schéma de principe d'un four de cuisson par voie sèche simple.....47
fig. 6 : Schéma de principe d'un four de cuisson par voie sèche avec précalcinateur.....47
fig. 7 : Procédé de fabrication du ciment Portland par voie sèche.....49
fig. 8 : Schéma triangulaire situant les différents ajouts par rapport à leur composition en C, S et A et illustrant leur caractère plus ou moins hydraulique ou pouzzolanique.....53
fig. 9 : Courbe calorimétrique de l'hydratation d'une pâte de ciment.....62
fig. 10.1 : t = 1 heure. 63
fig. 10.2 : t = 2 heures.....63
fig. 10.3 : t = 5 heures.....65
fig. 10.4 : t = 9 heures.....65
fig. 10.5 : t = 28 jours.....67
fig. 11 : Représentation schématique des notions de la théorie de la percolation appliquées à l'hydratation du ciment, d'après [1].....69
fig. 12 : Illustration des phénomènes de contraction LE CHATELIER et d'autodessiccation dans une pâte de ciment, d'après [131].....70
fig. 13 : Représentation schématique de trois modèles de gel C-S-H, d'après OBERHOLSTER ([12], [3]) 77
fig. 14 : a) Représentation de la structure du gel C-S-H d'après FELDMAN (1981), illustrant les liaisons entre et le long des particules, ainsi que la polymérisation des chaînes de silicates.....78
fig. 15 : Modèle de FELDMAN et SEREDA, revu par SIERRA, [20].....86
fig. 16 : Schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H (d'après SIERRA, [20]). 86
fig. 17 : Représentation schématique des deux principales molécules de fluidifiant commercialisé de nos jours 92
fig. 18 : "Défloculation" des grains de ciment par l'utilisation d'un fluidifiant, (UCHIKAWA, d'après [99]).....93
fig. 19 : "Défloculation" des grains de fs par l'utilisation d'un fluidifiant, [131]. 93
fig. 20 : Illustration schématique de "l'effet de structure" dû à la dessiccation :.....105
fig. 21 : Illustration des contraintes régnant pendant le fluage de dessiccation d'un mur en béton exposé au séchage, d'après [26] et [90].....106
fig. 22 : Expériences de SPLITTGERBER mettant en évidence la variation de l'épaisseur du film d'eau adsorbé séparant deux surfaces de quartz, en fonction de l'H.R., (d'après [2], [3], [24] et [130]) 109
fig. 23 : Représentation schématique de trois différents états du gel de la pcd (modèle de Munich, 1976) qui explique les mécanismes du retrait (ou gonflement), d'après [26] et [157]. 110
fig. 24 : Modèle simplifié de FELDMAN (1969) pour les mouvements d'eau.....110
fig. 25 : Illustration des lois de JURIN et de LAPLACE pour le cas d'un ménisque sphérique dans un capillaire (cylindrique).....116
fig. 26 : Schématisation du milieu poreux considéré.....118
fig. 27 : Illustration de l'équation de KELVIN-LAPLACE pour le cas d'un ménisque sphérique dans un capillaire (cylindrique).....121
fig. 28 : Formation d'une couche adsorbée sur la paroi d'un pore cylindrique terminé par une hémisphère.....122
fig. 29 : Illustration des quatre types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique, suivant l'humidité relative de l'air ambiant.....128
fig. 30 : Schématisation du transfert de vapeur d'eau dans un matériau poreux et des conditions d'environnement. 137
fig. 31 : Illustration de la "méthode de la coupelle".....137
fig. 32 : Illustration de la méthode de détermination de π_{Pv1}, d'après [125]. 138
fig. 33 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CO", préalablement séchée à T = 40 °C. ...163
fig. 34 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CO", préalablement séchée à T = 105 °C. .163

fig. 35 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CH", préalablement séchée à T = 20 °C.....164
fig. 36 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CH", préalablement séchée à T = 40 °C.....164
fig. 37 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CH", préalablement séchée à T = 105 °C...164
fig. 38 : Influence du rapport E/C sur la profondeur carbonatée au bout de trois ans, [124]. 174
fig. 39 : Vitesse de carbonatation d'un béton en fonction de l'humidité relative (d'après VERBECK, [124]). 174
fig. 40 : Influence de la carbonatation sur la distribution des tailles de pores d'une pcd, ([27], [139]).....176
fig. 41 : Illustration de la difficulté, accentuée par la carbonatation, à déterminer le point d'équilibre réel, par une méthode gravimétrique, lors d'une expérience de désorption de vapeur d'eau, [15].. 176
fig. 42 : Effet de la carbonatation sur l'isotherme de désorption d'un béton, à température ambiante, [15]. 177
fig. 43 : Surface spécifique mesurée par l'appareil à adsorption d'azote du Service Chimie du L.C.P.C. (méthode B.E.T.), sur des échantillons broyés de pcd "CO", tels que $0,8 < d \leq 1$ mm et ayant séjourné à H.R. = 100 % après broyage et avant séchage préalable à la mesure 183
fig. 44 : Bain thermostaté.....185
fig. 45 : Système de pesée dans deux des configurations utilisées 185
fig. 46 : Absorption des rayons γ par une éprouvette de matériau. 191
fig. 47 : Description de l'expérience de gammadensimétrie réalisée. 194
fig. 48 : Résistance caractéristique à la compression (f_C), en fonction de l'âge, pour les bétons de la Série n° 2, conservés sous enveloppe adhésive d'aluminium. 202
fig. 49 : Dispositif expérimental de mesure de l'H.R. interne d'une pâte ou d'un béton.....207
fig. 50 : Cinétiques d'autodessiccation (diminution de l'H.R. interne mesurée par sonde hygrométrique en fonction de l'âge) des matériaux de la Série n° 2 209
fig. 51 : Corrélation entre l'H.R. interne et le rapport E/solide de la formulation, au cours de la maturation, pour les matériaux de la Série n° 2.....211
fig. 52 : Cinétiques d'autodessiccation des matériaux de la Série n° 2 suivies par sondes capacitives au cours de la maturation du matériau.....219
fig. 53 : Corrélation entre la fréquence mesurée par sonde capacitive et le rapport E/solide de la formulation, pour les matériaux de la Série n° 2.....220
fig. 54 : Corrélation entre la fréquence mesurée par sonde capacitive et l'H.R. mesurée par sonde hygrométrique au cours de la maturation, pour les matériaux de la Série n° 2. 221
fig. 55 : Corrélation entre la fréquence (lissée) mesurée par sonde capacitive et l'H.R. mesurée par sonde hygrométrique au cours de la maturation de "CH".....222
fig. 56 : Déformations longitudinales endogènes libres, à T = 20 °C, des pâtes et des bétons de la Série n° 2, en fonction de l'âge des matériaux.....224
fig. 57 : Corrélation entre les déformations longitudinales endogènes libres et les fréquences mesurées par sonde capacitive sur les matériaux de la Série n° 2. 225
fig. 58 : Corrélation entre les déformations longitudinales endogènes libres et l'H.R. interne mesurée par capteur hygrométrique à partir de 28 jours sur les matériaux de la Série n° 2.....227
fig. 59 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour nos trois pcd âgées d'un an et demi.....291
fig. 60 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour nos trois bétons âgés d'un an et demi.....292
fig. 61 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour "B" et "C" âgés d'un an et demi. 293
fig. 62 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour "BO" et "CO" âgés d'un an et demi.....294
fig. 63 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour une pâte de ciment CPA 55 et de rapport E/C = 0,42 (f2). 295
fig. 64 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour une pâte de ciment CPA 55 et de rapport E/C = 0,27 (f1). 296
fig. 65 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour deux pâtes de ciment CPA 55, de rapport E/C = 0,27 (f1)

et E/C = 0,42 (f2), âgées de 28 jours.....297
fig. 66 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C., en fonction du rapport S/C, pour des mortiers à base de ciment CPA 55 HTS, de rapport E/(C+S) = 0,42 et âgés de 28 jours (conservation dans l'eau jusqu'à échéance).....299
fig. 67 : Distributions poreuses obtenues par application de la méthode B.J.H. à l'isotherme de désorption d'azote (T = 77 K, appareil automatique *MICROMERITICS*), pour nos trois pcd âgées d'un an et demi.....302
fig. 68 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience 4000 BO.....309
fig. 69 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience 4000 BO.....309
fig. 70 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience 4000 CO.....310
fig. 71 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience 4000 CO.....310
fig. 72 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience 4000 CH.....311
fig. 73 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience 4000 CH.....311
fig. 74 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience 4000 BH.....312
fig. 75 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience 4000 BH.....312
fig. 76 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 1000 B (Série n° 1).....314
fig. 77 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 3000 C (Série n° 1).....314
fig. 78 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 BO (Série n° 2).....315
fig. 79 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 CO (Série n° 2).....315
fig. 80 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 BH (Série n° 2).....316
fig. 81 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 CH (Série n° 2).....316
fig. 82 : Isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau 318
fig. 83 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, obtenues avec un appareil automatique *MICROMERITICS*, sur nos pcd âgées de 2 ans et demi, après dégazage sous vide.....319
fig. 84 : Isothermes expérimentales de première désorption de vapeur d'eau obtenues dans le cadre des expériences 1000 B et 3000 C (Série n° 1), 4000 CO, 4000 CH, 4000 BO et 4000 BH (Série n° 2), sur des matériaux âgés d'un an et demi au départ de l'expérience.....320
fig. 85 : Isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau (à partir de H.R. ≈ 3 %) obtenues dans le cadre des expériences 1000 B et 3000 C (Série n° 1), 4000 CO, 4000 CH, 4000 BO et 4000 BH (Série n° 2), sur des matériaux âgés d'un an et demi au départ de l'expérience.....321
fig. 86 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant aux expériences 1000 B et 3000 C (Série n° 1).....322
fig. 87 : Corrélation entre teneur en eau d'équilibre et rapport E/C, pour H.R. = 80,1 %, en première désorption et pour H.R. = 90,4 %, en adsorption (à partir de H.R. ≈ 3 %).....323
fig. 88 : Corrélation entre la teneur en eau d'équilibre à H.R. = 33 % et la surface spécifique calculée par la méthode B.E.T., d'après les isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau (à partir de H.R. ≈ 3 %).....324
fig. 89 : Les quatre types de boucles d'hystérésis, d'après la classification de l'I.U.P.A.C. (recommandations 1984, [133]).....326
fig. 90 : Modèle "B.J.H.".....329

fig. 91 : Corrélation entre la surface spécifique accessible aux molécules H_2O, déterminée par la méthode B.E.T., et le degré d'hydratation de nos matériaux. 336
fig. 92 : Comparaison entre les courbes t=t(h) correspondant aux expériences....342
fig. 93 : "t plot" correspondant aux matériaux ordinaires. 343
fig. 94 : "t plot" correspondant aux matériaux T.H.P. 343
fig. 95 : Distributions poreuses déterminées par la méthode B.J.H., à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau, pour nos trois pcd. 349
fig. 96 : Distributions poreuses déterminées par la méthode B.J.H., à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau, pour nos trois bétons. 349
fig. 97 : Distribution poreuse correspondant à la pcd "C", déterminée par thermoporométrie. 351
fig. 98 : Analyse fractale à partir des isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau, pour nos trois pcd et nos trois bétons durcis....354
fig. 99 : Illustration de l'interprétation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau, pour l'expérience 1000 B....356
fig. 100 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 1000 B. 363
fig. 101 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 3000 C. 363
fig. 102 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 BO....364
fig. 103 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 CO....364
fig. 104 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 BH. 365
fig. 105 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 CH. 365
fig. 106 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau (2ème cycle) correspondant à l'expérience 1000 B. 367
fig. 107 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 1000 B. 368
fig. 108 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 3000 C. 368
fig. 109 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 BO....369
fig. 110 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 CO....369
fig. 111 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 BH. 370
fig. 112 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience 4000 CH. 370
fig. 113 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau, à partir de H.R. = 63,2 %, correspondant à l'expérience 4000 CO....372
fig. 114 : Configuration correspondant à un échantillon initialement en équilibre à une humidité relative h_0 et soumis à une humidité relative h_1 ($h_1 \neq h_0$)....373
fig. 115 : Diffusivité hydrique moyenne (D) en fonction de l'humidité relative, déterminée à partir des cinétiques expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant aux expériences 1000 B, 4000 BO et BH....377
fig. 116 : Cinétiques de séchage (obtenues par pesées) à H.R. = 50 % (et à T = 20 °C) des éprouvettes de matériaux de la Série n° 2 (testées en gammadensimétrie) âgées de 2 ans au départ de l'expérience....382
fig. 117 : Evolution de la répartition de la teneur en eau mesurée par gammadensimétrie, en fonction de la durée d'exposition à H.R. = 50 % (et à T = 20 °C) d'éprouvettes de matériaux de la Série n° 2, âgées de 2 ans au départ de l'expérience....383
fig. 118 : Evolution de la répartition de la teneur en eau évaporable, mesurée par sondes capacitives, dans l'éprouvette de béton "BO", en fonction de l'âge du matériau....391
fig. 119 : Evolution de la répartition de la teneur en eau évaporable, mesurée par sondes capacitives, dans l'éprouvette de béton "BH", en fonction de l'âge du matériau....391

fig. 120 : Illustration de l'effet du couplage, existant entre autodessiccation et dessiccation exogène, sur la diminution de teneur en eau évaporable enregistrée par sondes capacitives sur une éprouvette de béton "BO".....393
fig. 121 : Schéma du bain thermostaté conçu pour la mesure des déformations diamétrales hygrométriques libres de disques minces de pcd et de béton durci (exp. 5000)..397
fig. 122 : Déformations diamétrales hygrométriques libres obtenues, à T = 23 °C, sur des disques d'épaisseur environ 3 mm de matériaux de la Série n° 2 âgés d'un an et demi au départ de l'expérience (exp. 5000).....402

fig. A.I.1 : Liaison Hydrogène entre molécules H_2O.....432
fig. A.II.1 : Adsorption de molécules de gaz sur une surface solide.....437
fig. A.II.2 : Adsorption en couches multimoléculaires (théorie B.E.T.).....437
fig. A.II.3 : Adsorption en une couche monomoléculaire (théorie de LANGMUIR).....441
fig. A.III.1 : Diagramme de DUPRE.....445
fig. A.III.2 : Illustration du mouillage d'un solide par un liquide.....445
fig. A.III.3 : Illustration du caractère non mouillant du mercure.....446
fig. A.III.4 : Illustration de la loi de LAPLACE pour le cas d'un ménisque sphérique dans un capillaire (cylindrique).....448
fig. A.VIII.1 : Lois d'équilibre $P_V(T)$.....469
fig. A.IX.1 : Granulométrie LASER du ciment CPA HP de la Frette.....475
fig. A.X.1 : Granulométrie LASER du ciment CPA 55 HTS du Teil.....481

RÉPERTOIRE

- Notations
- Nomenclature
- Abréviations
- Définitions
- Valeurs Numériques

Notations

Lettres Latines

a : affaissement au cône d'ABRAMS (L)
A : section (L^2)
ou aire d'une interface (L^2)
$\mathcal{A}_m$: aire d'encombrement d'une molécule adsorbée sur la surface d'un solide (L^2) (*)
A_p : surface interne d'un pore (L^2)
c : concentration d'humidité dans un matériau poreux ($M . L^{-3}$)
C : constante B.E.T. (-)
ou compacité ($L^3 . L^{-3}$)
ou masse initiale de ciment anhydre (M)
C' : constante d'ARANOVICH (-)
C" : constante d'ANDERSON (-)
C_h : masse de ciment hydraté (M)
C_{nh} : masse de ciment non hydraté (M)
c_v : concentration en vapeur d'eau d'une phase gazeuse ou humidité absolue ($M . L^{-3}$)
d : ouverture d'un pore (L)
ou dimension granulométrique (L)
ou distance intermoléculaire (distance moyenne entre 2 molécules voisines) (L)
D : diffusivité ($L^2 . T^{-1}$)
ou dimension de surface fractale (-)
d_c : diamètre de pore critique (L)
$D(Cl^-)$: diffusivité aux ions Cl^- ($L^2 . T^{-1}$)
$D_o(Cl^-)$: diffusivité intrinsèque (ou libre) des ions Cl^- dans l'eau ($L^2 . T^{-1}$) (*)
d_e : distance intermoléculaire d'équilibre (L)
D_v : diffusivité de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse d'un poreux ($L^2 . T^{-1}$)
D_{vo} : diffusivité moléculaire libre de la vapeur d'eau dans l'air ($L^2 . T^{-1}$) (*)
$D_{\theta l}$, D_{hl} : coefficients de transfert de masse d'eau liquide ($L^2 . T^{-1}$)
$D_{\theta v}$, D_{hv} : coefficients de transfert de masse de vapeur d'eau ($L^2 . T^{-1}$)
D, D_θ : coefficients globaux de transfert de masse d'humidité ou diffusivité hydrique ($L^2 . T^{-1}$)
e : épaisseur (L)
E : module d'YOUNG ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
ou énergie d'activation ($M . L^2 . T^{-2}$)
E_1 : énergie (chaleur) molaire d'adsorption de molécules d'adsorbat sur la surface d'un solide ($M . L^2 . T^{-2} . mol^{-1}$)
E_i : énergie molaire d'adsorption (ou d'évaporation) de la i-ème couche de molécules d'adsorbat ($M . L^2 . T^{-2} . mol^{-1}$)
E_{ij} : module d'YOUNG instantané à l'âge de j jours ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
E_L : énergie molaire de liquéfaction (ou de vaporisation) ($M . L^2 . T^{-2} . mol^{-1}$) (*)
F : facteur de formation (-)
f_{cj} : résistance mécanique caractéristique à la compression à l'âge de j jours ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
f_i : fraction pondérale de phase i (-)
g : accélération de la pesanteur ($L . T^{-2}$) (*)
ou variation relative de masse globale (%)
G : enthalpie libre ($M . L^2 . T^{-2}$)
h : humidité relative (-)
H : enthalpie ($M . L^2 . T^{-2}$)

(*) : cf. *Valeur Numérique*

ou hauteur (L)

I : intensité

J : flux massique ($M . L^{-2} . T^{-1}$)

k : perméabilité à un fluide d'un solide poreux ($M^{-1} . L^3 . T$)
ou constante de BOLTZMANN ($M . L^2 . T^{-2} . K^{-1}$) (*)
ou paramètre de l'équation d'ANDERSON (-)

K : conductivité hydraulique (T)
ou nombre de KNUDSEN (-)

k' : perméabilité intrinsèque d'un solide poreux (L^2)

k'' : perméabilité à un fluide d'un solide poreux ($L . T^{-1}$)

k_l : perméabilité à l'eau liquide d'un solide poreux ($M^{-1} . L^3 . T$)

l : longueur (L)

L : épaisseur (L)

$L_{l/v}$: chaleur latente de changement de phase liquide/vapeur de l'eau ($L^2 . T^{-2}$) (*)

l_o : longueur de référence (L)

m : masse (M)
ou nombre de molécules (-)

M : masse molaire ($M . mol^{-1}$) (*)

m_s : masse sèche d'un échantillon de matériau (M)

m_χ : masse d'eau chimiquement liée (M)

n : porosité volumique totale ($L^3 . L^{-3}$)
ou nombre de moles (-)
ou nombre de couches moléculaires adsorbées (-)

N : nombre de molécules formant la couche monomoléculaire, par unité de masse de solide (M^{-1})
ou nombre d'impulsions par unité de temps (T^{-1})

$\mathcal{N}_A$: nombre d'AVOGADRO (mol^{-1}) (*)

p : probabilité (-)

P : pression ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
ou propriété mesurable (-)

P_{atm} : pression atmosphérique ($M . L^{-1} . T^{-2}$) (*)

p_c : seuil de percolation (-)

P_c : pression capillaire ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

P_{Hg} : pression de mercure ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

P_o : pression saturante d'un gaz ou d'une vapeur, à une température donnée ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

Q : chaleur d'hydratation ($L^2 . T^{-2}$)
ou débit ($L^3 . T^{-1}$)

$Q_{conv.}$: chaleur d'hydratation conventionnelle (NF P 15-436) ($L^2 . T^{-2}$)

r : rayon (L)

R : constante des gaz parfaits ($M . L^2 . T^{-2} . K^{-1} . mol^{-1}$) (*)

R_1 , R_2 : rayons de courbure principaux d'une surface en un point M (L)

r_K : "rayon de KELVIN" d'un capillaire calculé à partir de l'équation de KELVIN-LAPLACE (L)

r_p : rayon poreux (L)

$r_{p\ moy.}$: rayon poreux moyen (L)

R_t : résistance mécanique à la traction ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

R_{to} : résistance mécanique à la traction quand H.R. = 0 % ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

s : solubilité ($M . L^{-3}$)

S : surface (L^2)
ou entropie ($M . L^2 . T^{-2} . K^{-1}$)

$S(t_i)$: intégration sur tout le volume d'une éprouvette des masses mesurées par gammadensimétrie à l'instant initial t_i (M)

(*) : cf. *Valeur Numérique*

S_S : surface spécifique d'un solide ($M^{-1} . L^2$)
$S_{S\,cum.}$: surface spécifique cumulée (B.J.H.) d'un solide ($M^{-1} . L^2$)
t : épaisseur statistique moyenne d'une couche multimoléculaire adsorbée sur la surface d'un solide (L)
ou temps (T)
ou âge (T)
T : température absolue (K)
t_i : instant initial (T)
$\mathcal{T}_m$: épaisseur d'une couche monomoléculaire adsorbée sur la surface d'un solide (L) (*)
U : énergie interne ($M . L^2 . T^{-2}$)
v : vitesse ou vélocité ($L . T^{-1}$)
V : volume (L^3)
ou énergie d'interaction intermoléculaire ($M . L^2 . T^{-2}$)
$V_{ads.}$: volume adsorbé déterminé à partir de l'isotherme expérimentale d'adsorption ($M^{-1} . L^3$)
$V_{dés.}$: volume adsorbé déterminé à partir de l'isotherme expérimentale de désorption ($M^{-1} . L^3$)
ν_m : volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface d'un adsorbant (L^3)
V_M : volume molaire ($L^3 . mol^{-1}$)
V_p : volume poreux (L^3)
$V_{p\,cum.}$: volume poreux cumulé (B.J.H.) (L^3)
v_S : volume spécifique ($M^{-1} . L^3$) (*)
W : teneur en eau massique (%)
W_e : quantité d'eau évaporable (%)
W_χ : quantité d'eau chimiquement liée (%)
x : coordonnée spatiale (abscisse) (L)
ou diamètre (L)
ou pression relative P/P_O (-)
x_i : fraction de phase i non hydratée (-)
z : coordonnée spatiale (hauteur) (L)

Lettres Grecques

α : angle de mouillage (-)
ou degré d'hydratation (-)
α_c : degré d'hydratation critique (-)
β, β' : coefficient de tortuosité et de connectivité d'un milieu poreux (-)
γ : énergie superficielle d'un solide ou d'un liquide en présence d'une phase gazeuse ($M . T^{-2}$)
γ_O : énergie superficielle d'un solide sans eau adsorbée (ie quand H.R. = 0 %) ($M . T^{-2}$)
Δ : perte relative de masse (%)
ε : déformation (-)
ε_B : déformation de BANGHAM (-)
$\varepsilon_{disj.}$: déformation due à la pression de disjonction (-)
η : viscosité dynamique d'un fluide ($M . L^{-1} . T^{-1}$) (*)
θ : teneur en eau volumique ($L^3 . L^{-3}$)
ou angle de contact entre surface solide et phase non mouillante (-)
λ : libre parcours moyen (L)
μ : potentiel chimique ($M . L^2 . T^{-2} . mol^{-1}$)
ou coefficient massique d'absorption des rayons γ ($M^{-1} . L^2$)
μ_{Do} : moment dipolaire naturel d'une molécule (Debye) (*)
ν : viscosité cinématique ($L^2 . T^{-1}$) (*)
$\Pi_{disj.}$: pression de disjonction ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
$\Pi_{élec.}$: pression due aux forces électrostatiques ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

(*) : cf. *Valeur Numérique*

π_{P_V} : "perméabilité" à la vapeur d'eau d'un solide poreux, pour une pression partielle de vapeur d'eau P_V (T)
$\Pi_{stér.}$: pression due aux interactions stériques ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
$\Pi_{VderW.}$: pression due aux forces de VAN DER WAALS ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
ρ : masse volumique ($M . L^{-3}$) (*)
ρ_s : masse volumique sèche d'un matériau ($M . L^{-3}$)
σ : tension interfaciale (ou superficielle) ($M . T^{-2}$) (*)
: contrainte ($M . L^{-1} . T^{-2}$)
ou conductivité électrique
σ_{Hg} : tension superficielle du mercure ($M . T^{-2}$) (*)
τ : coefficient de tortuosité (-)
Φ : potentiel matriciel ($M . L^{-1} . T^{-2}$)

Indices

a : air sec
g : phase gazeuse air humide (air sec + vapeur d'eau)
ic : interface cylindrique
l : eau liquide
m : phase mouillante
ms : ménisque sphérique
n : phase non mouillante
p : poreux
s : matériau poreux solide à l'état sec
s : "spécifique" (massique)
t : total
v : vapeur d'eau
vs : vapeur d'eau saturante

(*) : cf. *Valeur Numérique*

Nomenclature

Symbolisme des cimentiers

A : Al_2O_3 : alumine
C : CaO : oxyde de calcium ou chaux (vive)
F : Fe_2O_3 : hématite (oxyde ferrique)
H : H_2O : eau
K : K_2O : oxyde de potassium
S : SiO_2 : silice
$\bar{S}$: SO_3 : trioxyde de soufre (anhydride sulfurique)

AH_3 : hydroxyde d'aluminium
$AlO_4H_4^-$, AlO_2^- : ions aluminates
C_2ASH_8 : géhlénite hydratée
C_3A : aluminate tricalcique
C_2S (β**C_2S**) : silicate bicalcique
C_3S : silicate tricalcique
C_4AF : alumino-ferrite tétracalcique
Ca^{2+} : ion calcium
$CaCO_3$: carbonate de calcium
$Ca(OH)_2$ (**CH**) : portlandite (hydroxyde de calcium) ou chaux (hydratée ou éteinte ou grasse)
CaO_l : chaux libre
$CaSO_4$ (**C $\bar{S}$**) : anhydrite
$CaSO_4$, 1/2 H_2O : hémihydrate
$CaSO_4$, 2 H_2O : gypse
C_2AH_8 : aluminate bicalcique hydraté
C_3AH_6 : aluminate tricalcique hydraté
C_4AH_{13} : aluminate tétracalcique hydraté
C_3A, **C $\bar{S}$**, **H_{12}** : monosulfo-aluminate tricalcique hydraté
C_3A, 3 **C $\bar{S}$**, **H_{32}** : ettringite (trisulfo-aluminate tricalcique hydraté)
C-S-H : silicates de calcium hydratés
C-S-K-H : silicates hydratés mixtes de calcium et de potassium
Cl^- : ion chlorure
Cl_2 : chlore
CO_2 : dioxyde de carbone (anhydride carbonique)
CO_3^{2-} : ion carbonate
FeS_2 : pyrite
HCl : acide chlorhydrique
HNO_3 : acide nitrique
K^+ : ion potassium
K_2SO_4 : sulfate de potassium
(K, Na)SO_4 : sulfate double de sodium et de potassium
Na_2O : oxyde de sodium
Na_2SO_4 : sulfate de sodium
MgO : magnésie (oxyde de magnésium)
MnO : oxyde de manganèse
N_2 : azote

Na^+ : ion sodium
OH^- : ion hydroxyle
S^- : ion sulfure
SH_2 : acide silicique (ou silice hydratée)
SiO^- : groupe silanol
SO_4^{2-} : ion sulfate
$SiO_4H_2^{2-}$, $SiO_4H_3^-$, $SiO_7H_4^{2-}$: ions silicates
TiO_2 : oxyde de titane

Abréviations

A.N.	: Application Numérique
A.T.D.	: Analyse Thermique Différentielle
A.T.G.	: Analyse ThermoGravimétrique
BAEL	: Béton Armé aux Etats Limites
B.C.O.A.	: Bétons et Ciments pour Ouvrages d'Art
B.E.T.	: BRUNAUER (S.), EMMETT (P.H.) & TELLER (E.)
B.H.P.	: Béton à Hautes Performances
B.J.H.	: BARRETT (E.P.), JOYNER (L.G.) & HALENDA (P.P.)
B.O.	: Béton Ordinaire
BPEL	: Béton Précontraint aux Etats Limites
B.T.H.P.	: Béton à Très Hautes Performances
C.E.R.I.L.H.	: Centre d'Etudes et de Recherches Industrielles sur les Liants Hydrauliques
Chap.	: chapitre
CPA	: Ciment Portland Artificiel
C/S	: rapport (massique) CaO sur SiO_2
C.S.T.B.	: Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
C.T.M.	: Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie
CV	: cendres volantes
D.R.X.	: Diffraction des Rayons X
E/C	: rapport (massique) Eau sur Ciment
E/C+S	: rapport (massique) Eau sur (Ciment + fumée de Silice)
E.D.S.	: Spectromètre Dispersif en Energie
E.R.D.	: Electrons Rétro-Diffusés
E/solide	: rapport (massique) Eau sur solide
Ex	: exemple
exp	: exponentielle
exp.	: expérience
F/C	: rapport (massique) Fluidifiant sur Ciment
fs	: fumée de silice
H_g	: mercure
H.P.	: Hautes Performances
H.R.	: Humidité Relative
I.R.	: InfraRouge
I.U.P.A.C.	: International Union of Pure and Applied Chemistry
ln	: logarithme népérien
L.B.M.	: Building Materials Laboratory (The Technical University of Denmark)
L.C.P.C.	: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
L.E.R.M.	: Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux
L.R.P.C.	: Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées
M.E.B.	: Microscop(i)e Electronique à Balayage
pc	: pâte de ciment
pcd	: pâte de ciment durcie
R.M.N.	: Résonance Magnétique Nucléaire
S.A.N.S.	: diffusion aux petits Angles des Neutrons
S.A.X.S.	: diffusion aux petits Angles des rayons X
S/C	: rapport (massique) fumée de Silice sur Ciment
T.H.P.	: Très Hautes Performances
U.V.	: UltraViolet
V.E.R.	: Volume Elémentaire Représentatif
Ø	: diamètre

Définitions

- **Porosité volumique totale (n)** d'un matériau, (en %) :

$$n = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100$$

avec $V_t = V_p + V_s$

où V_t : volume total d'un échantillon de matériau,
V_p : volume poreux de l'échantillon,
V_s : volume solide de l'échantillon.

- **Humidité Relative (h)** de la phase gazeuse (air humide), à la température T :

$$h = \frac{P_v}{P_{vs}(T)}$$

où P_v : pression partielle de vapeur d'eau,
P_{vs} : pression de vapeur saturante de l'eau à la température T considérée,
ρ_v : masse volumique de la vapeur d'eau,
ρ_{vs} : masse volumique de la vapeur d'eau saturante à la température T considérée.

- **Teneur en Eau Volumique** (θ) d'un matériau poreux :

$$\theta = \frac{V_l}{V_t}$$

où V_t : volume total de l'échantillon de matériau,
V_l : volume d'eau liquide contenu dans l'échantillon.

- **Teneur en Eau Massique (W)** d'un matériau poreux, (en %) :

$$W = \frac{m_l}{m_s} \cdot 100$$

où m_s : masse de l'échantillon de matériau à l'état sec,
m_l : masse d'eau liquide contenue dans l'échantillon.

- **Concentration d'Humidité (c)** dans un matériau poreux, (en kg . m^{-3}) :

$$c = \frac{m_l + m_v}{V_t} = \frac{m_l}{V_t} = \rho_l \cdot \theta$$

car $m_v << m_l$

où m_v : masse de vapeur d'eau contenue dans l'échantillon,
m_l : masse d'eau liquide contenue dans l'échantillon,
V_t : volume total de l'échantillon de matériau,
ρ_l : masse volumique de l'eau liquide,
θ : teneur en eau volumique de l'échantillon de matériau.

- **Variation Relative de Masse globale (g(t))**, à l'instant (t), par rapport à l'instant initial (t_i) (en %) :

$$g(t) = \left(\frac{m(t) - m(t_i)}{m(t_i)} \right) . 100$$

où $m(t_i)$: masse (globale) de l'échantillon de matériau à l'instant initial (t_i),
$m(t)$: masse (globale) de l'échantillon de matériau à l'instant (t).

. En adsorption : $m(t) > m(t_i)$ ==> $g(t) > 0$
dans ce cas, g(t) pourra aussi être appelée "Gain Relatif de Masse globale".

. En désorption : $m(t) < m(t_i)$ ==> $g(t) < 0$
dans ce cas, on appelera l'expression |g(t)| "Perte Relative de Masse globale".

- **Microdéformation (ε)** (variation relative de longueur (l) par rapport à la longueur de référence (l_0)) :

$$\varepsilon = \left(\frac{l - l_0}{l_0} \right) . 10^{-6}$$

. En adsorption : $l > l_0$ ==> $\varepsilon > 0$
dans ce cas, (ε) pourra aussi être appelée "Gonflement".

. En désorption : $l < l_0$ ==> $\varepsilon < 0$
dans ce cas, on appelera l'expression |ε| "Retrait".

Valeurs Numériques

Constantes universelles

$g = 9{,}81\ m.s^{-2}$
$k = R/\mathcal{N}_A = 1{,}38054 \cdot 10^{-23}\ J.K^{-1}$
$\mathcal{N}_A = 6{,}022045 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
$R = 8{,}3144\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

Caractéristiques du mercure (pour $20 \leq T \leq 25\ °C$)

$\sigma_{Hg} = 0{,}474\ N.m^{-1}$

Caractéristiques de l'air (pour $T = 20\ °C$)

$\eta(air) = 1{,}81 \cdot 10^{-5}\ kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\nu(air) = 0{,}15 \cdot 10^{-4}\ m^2.s^{-1}$
$\rho(air) = 1{,}2\ kg.m^{-3}$
$P_{atm} = 101325\ Pa$

Caractéristiques de l'azote

$T_{liq./gaz} = 77{,}35\ K = -196\ °C$

Pour $T = 77\ K$
$\mathcal{A}_m(N_2) = 16{,}27\ Å^2$
$M(N_2) = 28 \cdot 10^{-3}\ kg.mol^{-1}$
$\mathcal{T}_m(N_2) = 3{,}5\ Å$
$V_M = 34{,}65 \cdot 10^{-6}\ m^3.mol^{-1}$
$\eta(N_2) = 1{,}75 \cdot 10^{-5}\ kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\rho liq.(N_2) = 808\ kg.m^{-3}$
$\sigma l/g = 8{,}85 \cdot 10^{-3}\ N.m^{-1}$

Caractéristiques de l'eau

Pour $20 \leq T \leq 25\ °C$

$\mathcal{A}_m(H_2O) = 10{,}508\ Å^2$
$D_{vo} = 0{,}247 \cdot 10^{-4}\ m^2.s^{-1}$
$M = 18 \cdot 10^{-3}\ kg.mol^{-1}$
$\mathcal{T}_m(H_2O) = 3\ Å$
$V_M = 18 \cdot 10^{-6}\ m^3.mol^{-1}$
$v_{sl} = 10^{-3}\ m^3.kg^{-1}$

η_l = $101 . 10^{-5}$ $kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\mu_{Do}(H_2O)$ = 1,85 D
ν_l = $0,0101 . 10^{-4}$ $m^2.s^{-1}$
ρ_l = 10^3 $kg.m^{-3}$
ρ_{vs} = 0,0173 $kg.m^{-3}$
$\sigma_{l/g}$ = 0,0729 $N.m^{-1}$

	T = 293 K	T = 296 K
$E_L(H_2O) = M . L_{l/v}$	44,18 kJ. mol^{-1}	44,05 kJ. mol^{-1}
$L_{l/v}$	2454,3 $kJ.kg^{-1}$	2447,2 $kJ.kg^{-1}$
P_{vs}	2338,54 Pa	2810,06 Pa

Autres caractéristiques

$D_{O(Cl^-)}$ = $1,484 . 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le comportement à long terme des structures en béton, armé ou précontraint, est à l'heure actuelle, au centre des préoccupations des constructeurs. En effet, l'enjeu est de comprendre les phénomènes qui interviennent, afin de prévoir ce comportement (au moyen de modélisations mathématiques pertinentes, par exemple), mais aussi de l'améliorer (grâce à l'utilisation de bétons à hautes performances, par exemple).

Or, une modélisation correcte du comportement du béton passe inévitablement par la connaissance des caractéristiques microstructurales (notamment texturales, c'est à dire porosité et surface spécifique) et hydriques de ce matériau.

En effet, ces caractéristiques se traduisent à l'échelle macroscopique par des coefficients de transfert (perméabilité, diffusivité) qui ont une influence directe sur le comportement mécanique et la durabilité des structures.
En particulier, les mouvements d'eau en phase liquide et gazeuse au sein du réseau poreux, liés au séchage du béton, vont engendrer des déformations différées (retrait, fluage) et d'éventuelles fissurations.
D'autre part, la résistance vis à vis de la carbonatation, la diffusion des ions (par exemple les chlorures, responsables de la corrosion des armatures), la résistance aux cycles de gel/dégel et selon toute vraisemblance les réactions pathologiques alcali-silice et sulfatique, qui entraînent la dégradation du béton, dépendent de la texture et de la répartition hydrique.
La connaissance de la microstructure et des interactions eau/solide est donc une des clés des problèmes de durabilité des structures en béton.

En particulier, dans une telle approche, l'accès aux paramètres pertinents susceptibles d'être reliés au comportement mécanique, aux déformations différées ou à la durabilité du béton des ouvrages, va être réalisé à partir des isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau obtenues expérimentalement sur pcd ou bétons durcis.
Ces courbes peuvent en effet être qualifiées de véritable carte d'identité "hygro-structurale" du matériau. L'analyse de ces courbes permet la détermination, non seulement des caractéristiques texturales sur tout le domaine mésoporeux (inaccessible par d'autres techniques telles que, par exemple, la porosimétrie au mercure), mais aussi des caractéristiques hydriques (telles que la teneur en eau à une H.R. donnée, l'épaisseur du film d'eau adsorbé, ...). Ces courbes permettent la quantification de l'interaction eau/solide (surface interne des pores accessible aux molécules d'eau, état d'énergie de l'eau des pores, ...) et constituent en même temps le paramètre-clé de toute modélisation à l'échelle macroscopique des transferts d'humidité, du retrait de dessiccation ou du fluage, où elles apparaissent comme une véritable équation d'état thermodynamique.

Le premier travail indispensable, dans une telle approche, est la connaissance (théorique) des phénomènes d'adsorption (et de désorption) des molécules de gaz ou de vapeur sur un solide.
La présentation de ces phénomènes, et notamment la définition d'éléments de base pour l'analyse de nos résultas expérimentaux, fera l'objet de la Première Partie de ce mémoire.
Nous aborderons ensuite l'étude, sur le plan de la microstructure et du comportement hydrique, des pâtes de ciment et des bétons, en cours d'hydratation jusqu'au matériau durci, d'un point de vue bibliographique (Deuxième et Troisième Partie) et au cours d'une démarche expérimentale (décrite dans la Quatrième Partie) qui fera l'objet de la Cinquième Partie de ce mémoire. L'objectif de cette étude expérimentale est de fournir une description complète notamment de la structure poreuse et de l'état hydrique des matériaux, à partir d'une large panoplie de techniques, adaptée aux différents types de matériaux et en particulier aux matériaux T.H.P..

PREMIERE PARTIE

- Présentation des Phénomènes d'Adsorption de Molécules de Gaz ou de Vapeur sur un Solide -

I - PHENOMENES D'ADSORPTION - LES DEUX TYPES D'ADSORPTION

Lorsqu'un solide est en contact avec un gaz (ou une vapeur[1]), il existe une surface de discontinuité solide/gaz (interface). Au voisinage de cette surface, la densité du gaz augmente, même s'il n'y a pas pénétration de gaz à l'intérieur du solide : c'est le phénomène d'adsorption.

Cette adsorption résulte de l'interaction entre le champ de forces présent à la surface du solide et celui émanant des molécules de gaz (ou de vapeur) qui vont être adsorbées.

L'adsorption est un processus spontané qui tend à minimiser l'énergie superficielle (γ) du solide ; elle s'accompagne donc d'une diminution de l'enthalpie libre du système ($\Delta G < 0$).
De plus, les molécules seront moins libres dans l'état adsorbé que dans l'état gazeux ; l'entropie du système diminue donc aussi ($\Delta S < 0$).
L'adsorption est par conséquent un processus exothermique : $\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$, où T est la température absolue du système (existence d'une chaleur d'adsorption).

On distingue habituellement deux types d'adsorption, selon le type de liaison solide/molécule gazeuse, ou bien suivant la grandeur des énergies mises en jeu.

I.1 - "Physisorption" ou adsorption physique

La physisorption consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide et se manifeste, en conséquence, surtout à basse température.

Les molécules adsorbées sur le solide sont faiblement liées à celui-ci par des forces intermoléculaires d'attraction (essentiellement forces de VAN DER WAALS, cf. Annexe I).

Les interactions solide/gaz mises en jeu étant très faibles, on peut en déduire que :

- La physisorption est un phénomène réversible, c'est-à-dire qu'un léger chauffage du solide entraînera la désorption, inverse de l'adsorption.
- L'énergie mise en jeu dans ce processus ne dépasse pas une dizaine de $kJ.mol^{-1}$. L'énergie d'adsorption est du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation de l'adsorbat.

La physisorption est multimoléculaire par nature puisqu'une seconde, puis une troisième, ..., couche de molécules adsorbées peuvent venir recouvrir la première.

C'est un phénomène qui n'est pas spécifique en ce sens que cette adsorption est peu influencée par la nature de la surface.

La molécule physisorbée a une structure électronique peu ou pas modifiée, de sorte que sa réactivité n'est pas augmentée par physisorption.

I.2 - "Chimisorption" ou adsorption chimique

Les phénomènes sont ici tout à fait différents.

---

1 : "vapeur" et "gaz" sont souvent utilisés de façon interchangeable. Cependant "vapeur" est plus fréquemment employé pour une substance qui, bien que présente en phase gazeuse, existe généralement en tant que liquide ou solide à température ambiante. Le terme de "gaz" est plus fréquemment utilisé pour une substance qui existe généralement en phase gazeuse à température ambiante.

Les molécules chimisorbées sont liées chimiquement au solide (établissement d'une véritable liaison chimique solide/molécule gazeuse, covalente ou ionique, par transfert d'électrons), ce qui entraîne une modification importante de leur structure, d'où une modification de réactivité.

Les énergies mises en jeu sont beaucoup plus grandes : 80 à 400 $kJ.mol^{-1}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celles mises en jeu au cours d'une réaction chimique.

La chimisorption est un phénomène irréversible : celle-ci étant une réaction fortement exothermique, la désorption (endothermique) ne se produira qu'à des températures élevées.

La surface du solide se garnit, au maximum de recouvrement, d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (isotherme d'interaction de type LANGMUIR, cf. § II.3 et II.7). Notons toutefois qu'une adsorption physique peut ensuite éventuellement avoir lieu sur cette couche.

L'adsorption chimique est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les atomes en présence peuvent contracter.

Enfin, la chimisorption étant une véritable réaction chimique, elle nécessite une énergie d'activation pour se produire (les réactifs doivent vaincre une barrière énergétique avant qu'ait lieu la chimisorption). Aussi, appelle-t-on parfois la chimisorption "adsorption activée".
C'est la raison pour laquelle les phénomènes de chimisorption n'interviennent pas à basse température (vitesse d'adsorption décelable seulement à haute température).

Les caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées, de façon très schématique, dans le tableau suivant :

Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Réversible	Irréversible
Température voisine de la température de liquéfaction de l'adsorbat	Température très supérieure à la température de liquéfaction de l'adsorbat
Energie d'adsorption légèrement supérieure à l'énergie de liquéfaction	Energie d'adsorption élevée
Ne dépend pas (ou très peu) de la nature chimique de l'adsorbant	Dépend de la nature chimique de l'adsorbant

tableau 1 : Caractéristiques des deux types d'adsorption (d'après [128]).

Après cette description, où les différences entre les cas théoriques d'adsorption physique et d'adsorption chimique pures apparaissent de façon très nette, il est cependant nécessaire de préciser que dans la réalité expérimentale, la distinction est souvent subtile, soit parce que l'adsorption étudiée a un caractère intermédiaire (l'adsorption physique peut mettre en jeu des interactions spécifiques au couple adsorbant/adsorbat considéré), soit parce que le matériau est suffisamment hétérogène pour donner lieu simultanément aux deux types d'adsorption.
Nous verrons d'ailleurs plus loin que nos expérimentations sont concernées par ces cas de figure.

Nous allons maintenant traiter plus en détail le cas de l'adsorption physique de gaz (ou de vapeur), puisque c'est ce processus qui intervient dans les expériences que nous étudierons dans ce mémoire.

II - LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION PHYSIQUE

II.1 - Définition

On considère ici l'adsorption physique d'un gaz (ou d'une vapeur) sur un solide.

On a, à l'équilibre thermodynamique : Quantité adsorbée = f (P, T, gaz, solide).

A la température T fixée et pour un couple (adsorbant, adsorbat) donné, la quantité de molécules adsorbées croît avec la pression de gaz appliquée P.
A la pression P fixée et pour un couple (adsorbant, adsorbat) donné, une augmentation de la température T réduit l'adsorption (caractère exothermique de la réaction).

Les expériences d'adsorption se pratiquent couramment à température fixée.
La courbe donnant alors la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre P de gaz, à T constante, est l'isotherme d'adsorption.

Si l'adsorbat est une vapeur (H_2O par exemple), il est préférable d'exprimer les résultats en termes de pressions de vapeur relatives (P/P_0 au lieu de P, où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température T de l'adsorption).

L'équation de l'isotherme d'adsorption est alors : Quantité adsorbée = $f(P/P_0)_{T, \text{solide, gaz}}$

Cette quantité adsorbée peut s'exprimer par un nombre de moles, une masse ou un volume. Pour la présentation des résultats, il convient d'exprimer les données par gramme d'adsorbant dégazé (cf. Cinquième Partie).

Il est nécessaire de tracer aussi l'isotherme de désorption lorsqu'il y a hystérésis entre les deux. Nous reviendrons plus loin sur ce dernier point.

II.2 - Classifications

BRUNAUER en 1940, a classé les isothermes d'adsorption en cinq types (cf. fig. 1) :

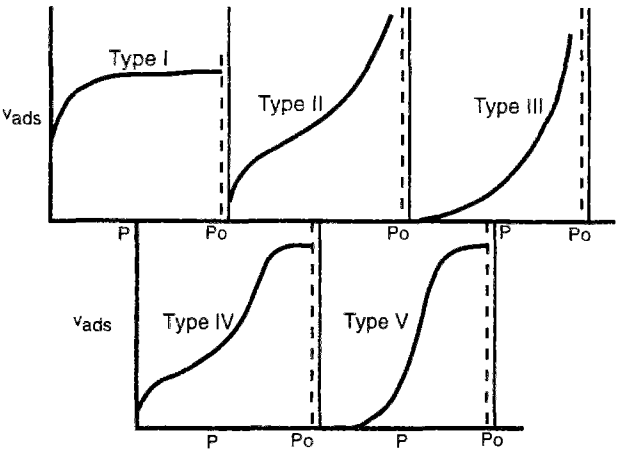


fig. 1 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption (BRUNAUER & al., 1940, [152]).

Plus récemment, l'I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) a rajouté l'isotherme "à marches" (type VI) à cette classification (cf. fig. 2).

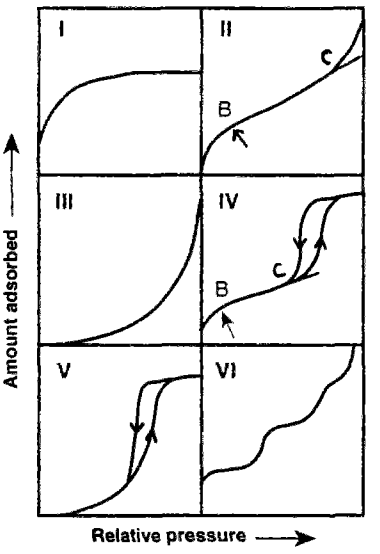


fig. 2 : Les six types d'isothermes, d'après la classification de l'I.U.P.A.C. (recommandations 1984, [133]).

II.3 - Analyse des isothermes d'adsorption types

L'isotherme d'adsorption traduit le recouvrement progressif du solide, en commençant par les sites les plus actifs (hétérogénéités superficielles de nature physique et/ou chimique) par une couche de gaz (ou de vapeur) qui peut s'épaissir progressivement avec l'augmentation de la pression d'équilibre. Cette courbe contient toute l'information thermodynamique microscopique et elle reflète la distribution des sites d'adsorption. D'une manière plus globale, on peut dire qu'elle reflète l'affinité de la surface adsorbante pour les molécules d'adsorbat.

Aux très faibles pressions et correspondant donc à de faibles adsorptions, toutes les isothermes tendent vers une ligne droite ; c'est à dire que la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression P.

Ce comportement rappelle la loi de HENRY selon laquelle la solubilité d'un gaz dans un liquide est proportionnelle à sa pression.
La zone des faibles pressions d'une isotherme est en vertu de cela souvent appelée " région de la loi de HENRY".

Examinons maintenant les particularités de chacune des isothermes types de la classification.

- **Le type I (isotherme de LANGMUIR)** :

Initialement proposée pour expliquer une adsorption par sites, l'isotherme de LANGMUIR s'applique bien au cas de la chimisorption. Ce type correspond aussi à l'adsorption physique sur solides microporeux, c'est à dire dont les pores ont une ouverture $d < 20$ Å, et qui ont de ce fait une valeur élevée de la surface spécifique, mais souvent une faible surface externe (cf. définition de la "*surface spécifique*", dans la Deuxième Partie, Chap. III).
(La classification des pores suivant leur ouverture est celle donnée par les plus récentes recommandations de l'I.U.P.A.C. qui datent de 1984, [133]).
La surface de l'adsorbant se couvre au maximum d'une couche monomoléculaire.
L'épaississement de la couche adsorbée est empêchée pour des raisons d'encombrement stérique (accessibilité du volume microporeux). L'adsorption est de plus en plus difficile quand le nombre de sites occupés augmente (palier horizontal de saturation sur l'isotherme).

Ex : Charbons actifs, zéolithes.

Les autres types traduisent tous une adsorption en couches multimoléculaires.

- **Le type II** :

Il correspond aux solides non poreux ou macroporeux, c'est à dire tels que $d > 500$ Å, pour lesquels la convexité de la courbe aux faibles pressions relatives s'explique par $E_1 > E_L$ (cf. Annexe II),

où E_1 : énergie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche (ie des molécules d'adsorbat sur la surface solide),
E_L : énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

Ce type correspond à une adsorption mono puis multicouches, non restreinte.
Le point B (cf. fig. 2) marque le début de la section linéaire de l'isotherme. Il correspond souvent à la fin de l'édification de la couche monomoléculaire et au commencement de l'adsorption multimoléculaire.

Ex : Kaolin.

- **Le type III** :

Il est assez rarement rencontré. C'est un dérivé du type II qui correspond à une interaction petite entre le solide et les molécules gazeuses, comparée à l'interaction des molécules gazeuses entre elles ($E_1 \approx E_L$, cf. Annexe II). Ce type présente donc une faible adsorption aux faibles pressions relatives. La concavité par rapport à l'axe des abscisses dénote que, plus le nombre de sites occupés augmente, plus l'adsorption est favorisée.

Ex : Cl_2 sur gel de silice ou CCl_4 sur kaolin,
H_2O sur hydrophobe.

- **Le type IV** :

Il correspond aux solides mésoporeux c'est à dire tels que $20 < d < 500$ Å, avec $E_1 > E_L$ (cf. Annexe II). Il est fréquemment rencontré.

Les caractéristiques du type IV sont, d'une part, la présence d'une boucle d'hystérésis entre adsorption et désorption, associée au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, et d'autre part, la limitation de l'adsorption aux hautes pressions relatives.
La partie initiale de l'isotherme de type IV est attribuée à l'adsorption mono puis multicouches, vu qu'elle présente la même allure que la partie correspondante de l'isotherme de type II obtenue sur un adsorbant non poreux.

Lors de la condensation capillaire, l'espace poreux résiduel qui restait après l'adsorption multicouches se remplit (tout au moins en partie) avec la phase condensée qui est alors séparée de la phase gazeuse par des ménisques.

Ce phénomène de condensation capillaire sera décrit, dans le cas particulier des isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau sur pâtes de ciment et bétons durcis, dans la Troisième Partie (Chap. II) de ce travail.
En outre, nous expliciterons et illustrerons toutes ces notions, dans la Cinquième Partie (Chap. III et IV), dans le cadre de l'analyse détaillée de nos résultats expérimentaux.

Signalons au passage que bien que la quantité d'adsorbat fixée sur le solide résulte en fait des deux phénomènes, adsorption en couches moléculaires et condensation capillaire, on utilise tout de même l'expression "isotherme d'adsorption" pour la courbe obtenue.

Ex : Gels, oxydes.

• **Le type V** :
Il est assez rare. C'est un dérivé du type IV qui correspond au même cas que le type III ($E_1 \approx E_L$, cf. Annexe II).

Ex : H_2O sur charbon de bois.

• **Le type VI (isotherme "à marches")** :
Il traduit une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme : à chaque marche correspond l'édification d'une couche.

Cette classification est naturellement schématique, il est en effet possible de trouver des cas intermédiaires (isothermes de type I ou II avec hystérésis, par exemple).

Dans le cas des isothermes de type I, IV ou V, au voisinage de la saturation ($P/P_0 \approx 1$), les quantités adsorbées peuvent être très bien définies (pente de la courbe telle que représentée sur les figures 1 et 2) ou bien tendre vers l'infini (dans ce cas, la pente au voisinage de $P/P_0 = 1$ tend vers l'infini) lorsque la vapeur (ou le gaz) se condense en gouttes de liquide sur l'adsorbant ou sur son support (il est alors impossible d'avoir une mesure précise quand P/P_0 est voisin de 1), (cf. fig. 3).

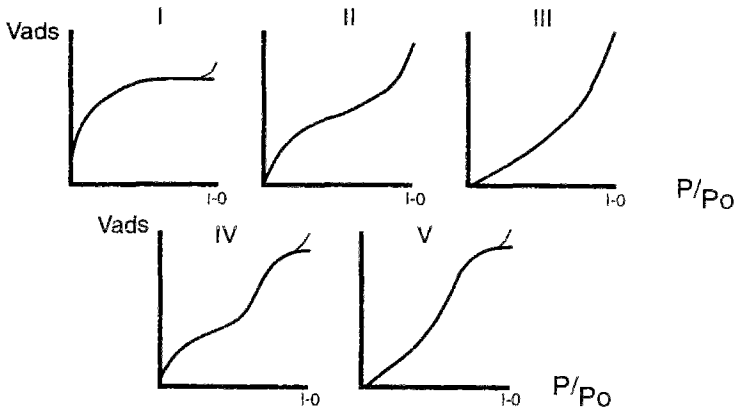


fig. 3 : Types de pente possibles au voisinage de $P/P_0 = 1$, pour les isothermes d'adsorption (GREGG, [7]).

II.4 - Accès aux caractéristiques texturales de l'adsorbant

La quantité adsorbée, à P/P_0 donné, est, dans la région des faibles pressions relatives, proportionnelle à l'étendue de la surface solide exposée à la vapeur (donc à la surface spécifique S_S du solide adsorbant, cf. définition de la *"surface spécifique"*, dans la Deuxième Partie, Chap. III). L'analyse de cette région de l'isotherme à partir d'une théorie de l'adsorption peut donc conduire à la détermination de ce paramètre.

L'adsorption aux hautes valeurs de P/P_0 dépend du volume poreux (V_p) de l'adsorbant, plutôt que de sa surface spécifique (S_S), mais en pratique, les solides pour lesquels (V_p) est grand ont aussi une (S_S) élevée.

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption de type IV, il est donc possible d'accéder aux caractéristiques texturales du matériau adsorbant : surface spécifique (S_S), par la méthode B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) par exemple, volume poreux (V_p) et distribution des volumes de pores en fonction du rayon poreux r_p, par la méthode B.J.H. (BARRETT, JOYNER et HALENDA, [151]) par exemple.
Nous réaliserons ce type d'analyse dans la Cinquième Partie (Chap. III) de ce travail en exploitant en particulier les isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau obtenues expérimentalement sur pâtes de ciment et bétons durcis.

Avec les isothermes d'adsorption de type I, on accèderait de même au volume microporeux (à partir de la valeur du palier de saturation de la courbe).

II.5 - La théorie B.E.T. : adsorption en couches multimoléculaires en l'absence de condensation capillaire

Les théories qui ont été développées pour rendre compte de la forme des isothermes sont nombreuses.
Cependant, il suffit, dans bien des cas (détermination de S_S, par exemple), de se reporter à la théorie B.E.T. proposée par BRUNAUER (S.), EMMETT (P.H.) et TELLER (E.) en 1938, [153], qui est la plus couramment utilisée, car bien que critiquable sur le plan théorique, elle représente cependant correctement la majorité des faits expérimentaux.

La théorie B.E.T. s'applique à l'adsorption en couches multimoléculaires en l'absence de condensation capillaire. Elle est développée dans l'Annexe II (§ I).

Cette théorie est basée sur les deux hypothèses suivantes :

1 - La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées sur une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbat sur la couche précédente (à l'équilibre, chaque couche adsorbée est le siège d'un équilibre dynamique : évaporation compensée par condensation).

2 - L'énergie d'adsorption dans toutes les couches adsorbées autres que la première, est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

L'équation des isothermes d'adsorption est donnée, avec cette théorie, lorsque le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité, sous la forme :

$$\frac{V}{\nu_m} = \frac{C.x}{(1 - x).[1 + (C - 1).x]} \qquad (1)$$

avec x : pression relative d'équilibre P/P_0,
où P : pression d'équilibre de vapeur (ou de gaz),
P_0 : pression de vapeur à saturation de l'adsorbat à la température T de l'adsorption,
V : volume adsorbé sous la pression d'équilibre P (ou sous la pression relative P/P_0),
ν_m : volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'adsorbant,
C : constante B.E.T. $\approx \exp (E_1 - E_L / RT)$,
où E_1 : énergie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche (ie des molécules d'adsorbat sur la surface solide),
E_L : énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat,
R : constante des gaz parfaits,
T : température absolue à laquelle s'effectue l'adsorption.

L'équation (1) rend compte des isothermes de type II (ou III) dans la totalité du domaine de P/P_0 (avec toutefois la restriction $P/P_0 > 0,05$), et des isothermes du type IV (ou V) dans le domaine $0,05 < P/P_0 < 0,40$ (au-delà, il y a apparition, ou influence non négligeable, du phénomène de condensation capillaire). Les limites de ce domaine de P/P_0 varient quelque peu suivant les auteurs, dans la littérature concernant l'adsorption gazeuse.

II.6 - Equation B.E.T. générale : adsorption en n couches (avec n fini)

Lorsque l'adsorption est limitée par l'espace disponible (taille des pores), il est préférable d'utiliser une équation plus générale, qui fait intervenir un troisième paramètre, en plus de ν_m et de C, le nombre de couches moléculaires adsorbées (n), avec n fini :

$$\frac{V}{\nu_m} = \frac{C.x}{(1 - x)} \cdot \frac{1 - (n+1).x^n + n.x^{n+1}}{1 + (C-1).x + C.x^{n+1}} \qquad (2)$$

L'équation (1) représente le cas particulier $n \to \infty$ (ie adsorbant non poreux ou dont la taille des pores est grande par rapport à celle des molécules adsorbées) de cette équation générale.
En fait, dès que $n \geq 4$, on peut utiliser l'équation (1) obtenue dans le cas $n \to \infty$, lorsque $x < 0,40$ (cf. fig. 4).

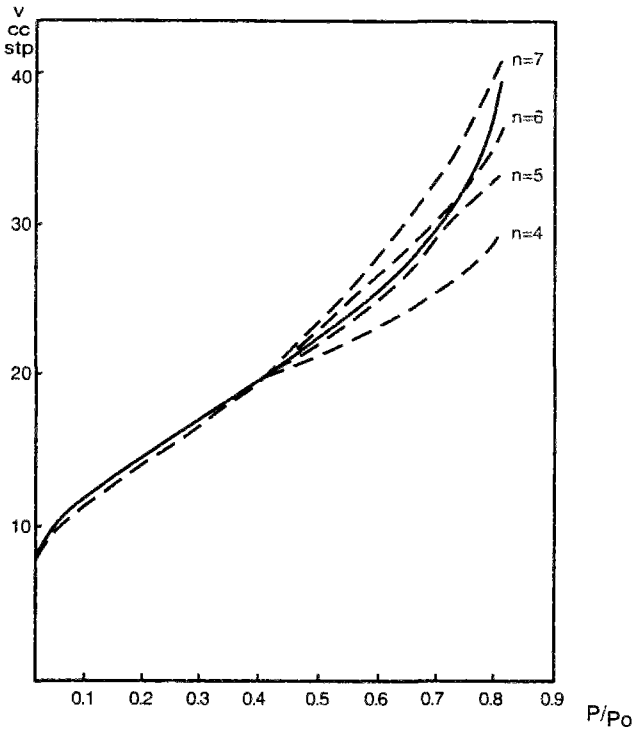


fig. 4 : Influence de la valeur du nombre de couches moléculaires adsorbées (n), sur l'isotherme d'adsorption (ROUQUEROL F., 1992).

Dans le cas où $1 < n \leq 3$, il existe tout de même une expression simplifiée de la formulation générale (2) ; elle est fournie par la formule de PICKETT (1945), [154] :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{C.x.(1 - x^n)}{(1 - x) \,.\, [1 + (C - 1).x]} \qquad (3)$$

II.7 - Isothermes de LANGMUIR (type I)

L'équation (1) ne s'applique pas aux isothermes de LANGMUIR (type I) qui correspondent à une adsorption limitée à une seule couche monomoléculaire.
La théorie de LANGMUIR (1918), qui est la plus ancienne théorie de l'adsorption (cf. Annexe II, § II) (cas limite de la théorie B.E.T.), rend compte de ces isothermes de type I qui sont alors décrites par l'équation suivante :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{C.x}{1 + C.x} \qquad (4)$$

Cette équation représente le cas limite $n = 1$ de l'équation B.E.T. générale (2).

II.8 - Autres théories de l'adsorption

De nombreuses variantes, basées sur la théorie B.E.T., ont été développées, essentiellement pour étendre le domaine de modélisation de l'adsorption.

Parmi les plus récentes, on peut citer le modèle d'ARANOVICH (1991) qui prend en compte les vacances d'adsorbat sur la surface (adsorption hétérogène), [101].

L'équation de l'isotherme d'adsorption est donnée, avec cette théorie, sous la forme :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{C'.x}{(1 + C'.x).(1 - x)^{1/2}} \qquad (5)$$

où C' : constante d'ARANOVICH.

L'équation peut s'écrire aussi :

$$\frac{x}{V.(1 - x)^{1/2}} = \frac{1}{C'.v_m} + \frac{x}{v_m} \qquad (6)$$

On peut aussi citer une formule empirique proposée par ANDERSON en 1946, [154] et qui est utilisée par plusieurs auteurs (BRUNAUER & al., 1969, DAÏAN, [56], [68], [137]) :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{C''.k.x}{(1 - k.x) \ . \ [1 + (C'' - 1).k.x]} \qquad (7)$$

où C" et k sont les paramètres de l'équation d'ANDERSON.
Le paramètre (k) est appelé *"résistance du champ attractif de l'adsorbant"*, il est corrélé aux proportions de mélange.
ANDERSON fait l'hypothèse que la chaleur d'adsorption dans la deuxième couche et jusqu'à la neuvième environ, diffère de la chaleur de liquéfaction, d'une quantité constante.
Sa formule revient à multiplier la variable x de l'équation B.E.T. par une constante $k < 1$ et permet d'accéder à une chaleur d'adsorption multicouches.
Les paramètres v_m, C" et k doivent être déterminés par la méthode des moindres carrés pour que l'équation modélise les données expérimentales.
Cette équation est aussi utilisée en désorption (k varie alors de 0,6 à 0,85).

Références Bibliographiques de la Première Partie :

[4], [7], [16], [37], [38], [56], [68], [101], [128], [133], [135], [137], [151], [152], [153], [154].

DEUXIEME PARTIE

- Les Pâtes de Ciment et les Bétons -

Caractéristiques Physico-chimiques et Microstructurales

Sommaire

- **Présentation**
- **Chapitre I** : Le Ciment Portland : fabrication et composition
- **Chapitre II** : L'Hydratation du Ciment Portland
- **Chapitre III** : La Microstructure de la Pcd et du Béton Durci
- **Chapitre IV** : Les Bétons à Hautes et Très Hautes Performances

PRESENTATION

I - INTRODUCTION

Les matériaux sur lesquels nous allons travailler dans le cadre de cette recherche sont les pâtes de ciment et les bétons.
Or, ces matériaux sont particulièrement complexes et évolutifs. Ils subissent en effet de profondes transformations physico-chimiques et structurales dans les instants qui suivent leur préparation (réactions d'hydratation des constituants du ciment conduisant aux processus de "prise" et de "durcissement") et ces transformations se poursuivent, avec toutefois une cinétique décroissante au cours du temps, tout au long de leur vie ("vieillissement" ou "maturation" du matériau).
Il est donc indispensable de maîtriser parfaitement tous ces paramètres pour comprendre le comportement expérimental ou "in situ" du béton.
Aussi, allons-nous dans cette Deuxième Partie, faire le point des connaissances actuelles sur les caractéristiques physico-chimiques et microstructurales propres à ces matériaux (et ce, à partir de leur fabrication) dans le but d'établir, dans la suite de notre travail (Cinquième Partie), des relations pertinentes entre ces propriétés et le comportement hydrique des pâtes de ciment ou des bétons.

Nous allons commencer cette étude par une présentation du matériau béton et des différents ingrédients nécessaires à sa fabrication.

Pour fabriquer un béton, il faut des granulats (gravillons + sable), du ciment, de l'eau et éventuellement des ajouts (cf. schéma 1) :

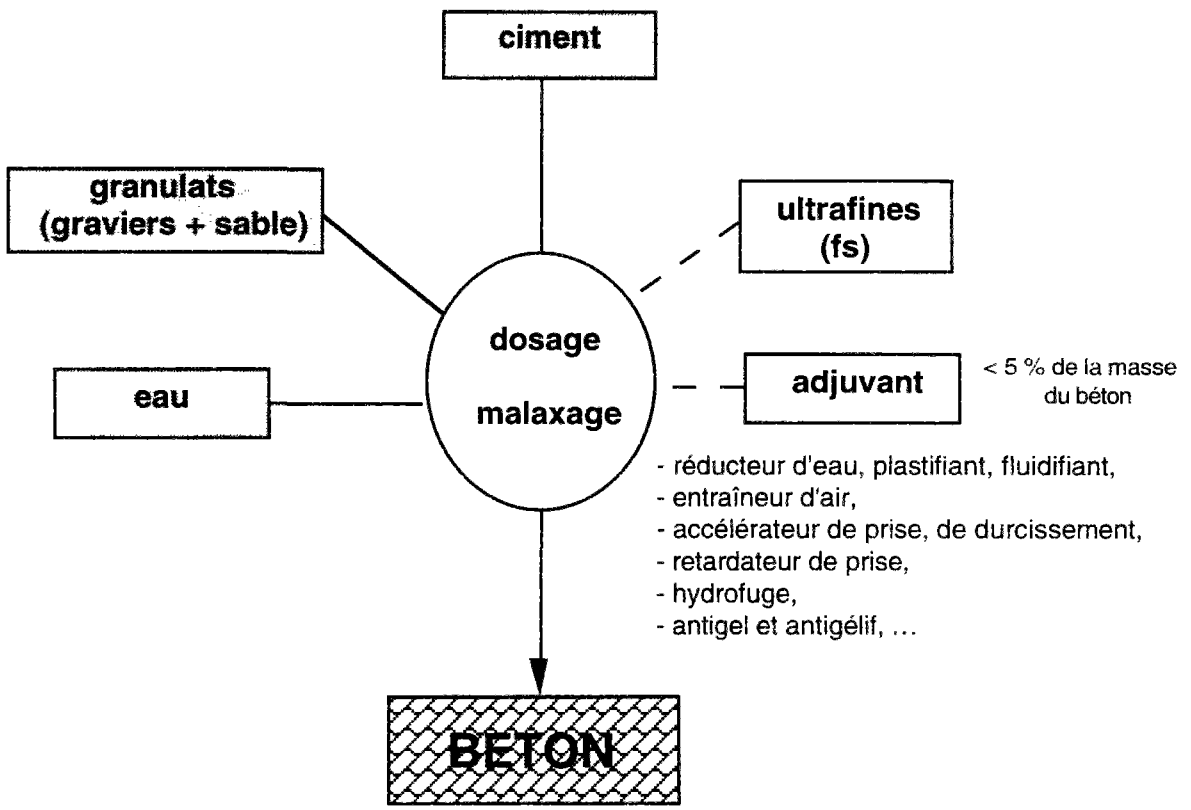


schéma 1 : Obtention du béton.

II - LES GRANULATS

Les granulats constituent le squelette en principe inerte du béton (sauf cas pathologique, comme par exemple celui d'une réaction alcali-granulat).
Ils sont agglomérés par le liant pour former une "pierre artificielle" ; ils confèrent ainsi au béton sa compacité et participent à sa résistance mécanique.

Pour que le squelette soit le plus compact et le plus durable possible, il est nécessaire que les granulats satisfassent à des exigences tant au niveau de leur nature (pétrographie, minéralogie), qu'au niveau des techniques de fabrication (taille, forme, rugosité).

Ainsi, la compacité (C) du mélange de granulats utilisés, définie par :

$$C = \frac{V_{squelette\ granulaire}}{V_{total}}$$

va être conditionnée par la courbe granulométrique et, pratiquement, par l'étendue granulaire, c'est à dire le rapport des tailles extrêmes. La compacité sera optimisée par une courbe granulométrique étalée.

III - LE CIMENT ET L'EAU

La fabrication et la composition du ciment Portland feront l'objet du Chapitre I.

Le ciment Portland et l'eau de gâchage, dont les proportions relatives en masse sont fixées par le rapport E/C, vont former, avec les ajouts éventuels, la pâte de ciment (pc).
Cette pâte, qui constituera le liant du béton, va faire prise et durcir grâce au processus d'hydratation des constituants du ciment (cf. Chap. II).
La pâte de ciment durcie (pcd) va représenter 25 à 40 % du volume, ou 15 à 30 % de la masse du béton durci.

L'eau est un des ingrédients essentiels du béton. Nous pourrions même dire qu'il est le plus important avec le ciment.
En effet, l'eau intervient à toutes les étapes de la vie du matériau par ses propriétés physico-chimiques et mécaniques.
Ainsi, l'eau introduite dans le béton lors de sa fabrication va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide (permettant son écoulement et son moulage) et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction d'hydratation et donc des résistances mécaniques.
Mais, l'eau qui reste en excès dans les pores du matériau, peut présenter aussi un caractère néfaste : elle est par exemple responsable du ressuage, du retrait de dessiccation du béton et, en cas de gel ou si elle contient des agents agressifs, elle peut être facteur de dégradation des structures (cf. Chap. III).

IV - LES DIFFÉRENTS BÉTONS

Nous venons de voir que le béton de ciment Portland était un matériau composite donc, hétérogène. Cependant, les propriétés des granulats étant peu variables dans le temps, c'est essentiellement la pc, par l'évolution de sa structure physico-chimique, qui va déterminer le comportement du béton.

Aussi, l'étude de la microstructure du béton durci (Chapitre III) se résumera t-elle à l'analyse de la microstructure de la pcd et de l'interface pâte/granulat (cette zone pouvant jouer un rôle important dans le comportement mécanique).

D'autre part, depuis les années 80, le béton de "pur" ciment Portland est devenu très rare.
Les formulations courantes contiennent désormais des ciments avec ajouts (tels que laitiers, cendres volantes, pouzzolanes, ..., cf. Chap. I), ainsi que des adjuvants (fluidifiant, entraîneur d'air, ...), voire des ultrafines, telles que les fumées de silice, intermédiaires entre les constituants du béton et les adjuvants.

Les fumées de silice (fs), en particulier, sont d'une utilisation récente, mais sont appelées à être de plus en plus employées avec le développement des bétons spéciaux dits "à Très Hautes Performances" (T.H.P.), dont la formulation, à faible rapport E/C, contient fs et fluidifiant (Chapitre IV).

En conséquence, notre étude portera non seulement sur des pâtes de ciment et des bétons ordinaires, mais aussi sur des matériaux T.H.P..

CHAPITRE I

Le Ciment Portland : fabrication et composition

I - INTRODUCTION

I.1 - Le ciment Romain et ses ancêtres Préhistoriques

Il y a 2000 ans déjà, les Romains, ainsi que les Grecs, savaient fabriquer du ciment ...
Ce ciment était obtenu par :

$Ca(OH)_2$ (chaux grasse) + pouzzolane (silice + alumine)

La pouzzolane utilisée était une pouzzolane naturelle ou artificielle.

Les Grecs employaient le tuf volcanique de l'île de Santorin et d'ailleurs ce matériau, connu sous le nom de "terre de Santorin", a encore aujourd'hui une grande réputation dans les pays méditerranéens.
Le matériau correspondant des Romains était un tuf volcanique rouge ou pourpre que l'on trouvait en différents points de la baie de Naples. La meilleure variété de ces matériaux provenait des environs de Pozzuoli.
Lorsqu'ils n'avaient à disposition aucun matériau volcanique, les Grecs et les Romains se servaient de poudre de tuile ou de brique, qui apparemment produisait le même effet. Les Romains utilisaient de la tuile pilée, ou tuileau, avant la découverte des pouzzolanes naturelles de la région de Rome.

Aujourd'hui, les poudres de terre cuite que l'on fabrique spécialement pour un tel usage, sont appelées pouzzolanes artificielles.

Cependant, l'idée selon laquelle le béton est un matériau moderne et que la chaux et les liants chaux-pouzzolane sont une invention des Grecs et des Romains est peut-être à réviser.
En effet, la découverte sur un site néolithique, au sud de la Galilée, de dalles en béton contenant d'importantes quantités de chaux et ayant conservé une excellente qualité à travers le temps, laisse penser que les origines du béton viendraient de la période néolithique, et que l'utilisation de la chaux daterait peut-être d'une période encore plus éloignée (*"La Préhistoire du Béton"*, MALINOWSKI & GARFINKEL, 1991).

I.2 - Le ciment Portland

Mis au point il y a un siècle et demi (VICAT, 1818 et APSDIN qui déposa le brevet de *"Ciment Portland Artificiel"*, 1824), le ciment Portland doit sa résistance à la même réaction fondamentale :

chaux (CaO) sur silice (SiO_2)

Le ciment Portland est un mélange de clinker et de gypse, finement broyés.
Le clinker est obtenu dans les fours à ciment par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire (craie) et d'argile (silicates d'alumine hydratés), suivie d'une trempe (cf. § II.1).
Ce clinker est composé essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium (cf. § III.1).
Il est à noter que les marnes donnent des ciments naturels (elles contiennent en effet, 70 à 75 % de $CaCO_3$ et 25 à 30 % d'argile).

II - LA FABRICATION DU CIMENT PORTLAND

II.1 - Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication du ciment Portland est illustré dans le schéma 2.

Le calcaire et l'argile concassés, provenant de carrières, (plus, éventuellement des cendres de pyrite ou de la bauxite pour ajuster le dosage en Fe), sont dosés, broyés et mélangés de façon intime. En effet, la majeure partie des réactions de formation des silicates et aluminates ayant lieu entre phases solides, les particules de CaO, SiO_2 et Al_2O_3 doivent être très proches et très petites pour se combiner. De plus, pour que le ciment obtenu ait de bonnes performances, il convient de doser avec une grande précision SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et CaO qui vont se combiner.
Le fin mélange obtenu est le cru.
Sa cuisson va s'effectuer dans un four à ciment rotatif et incliné pour donner le clinker.
Ce clinker sera ensuite broyé avec gypse et ajouts éventuels pour donner le ciment.

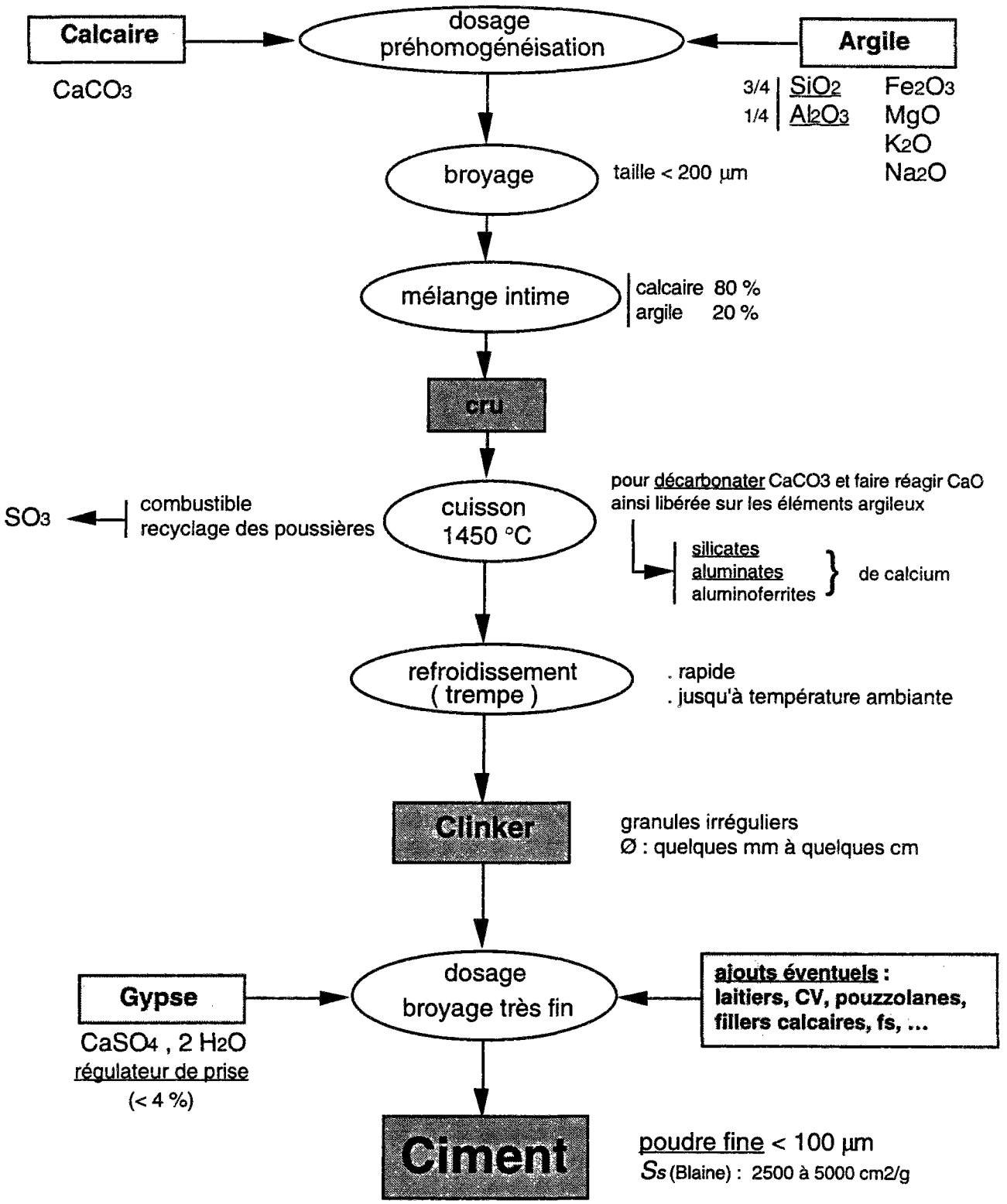


schéma 2 : Procédé de fabrication du ciment Portland.

II.2 - Principe de la cuisson par voie sèche

Différents modes de cuisson sont utilisés : la voie sèche, la voie humide, semi-humide, etc...
Le procédé par voie sèche est le plus simple et le plus ancien (cf. fig. 5, 6 et 7).

Les différentes phases de la cuisson par voie sèche sont les suivantes :

1 - Evaporation de l'eau à T = 100 °C ------> très faible de l'ordre de 1 %,

2 - Départ de l'eau combinée des argiles à T = 450 °C,

3 - Dissociation de $CaCO_3$ (décarbonatation), complète, à la pression atmosphérique, à T = 894 °C :

$$\underset{\text{calcaire}}{CaCO_3} \xleftrightarrow{\text{décarbonatation}} \underset{\text{chaux vive}}{CaO} + CO_2$$

4 - Combinaison de la chaux obtenue (CaO) avec les éléments argileux qui se sont dissociés (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3), complète à T = 1450 °C (clinkérisation), pour obtenir :

- C_3S (issu de C_2S, préalablement formé),
- ß C_2S [1] (se forme dès 800 °C, exige moins de chaux que les autres constituants),
- C_3A,
- C_4AF,

qui sont les 4 constituants principaux du clinker (C_3S étant le plus important).

Les minéraux du clinker se forment suivant des réactions à l'état solide en présence d'un liquide.

C_3A est indispensable pour abaisser la température de formation du liquide et donc accélérer la combinaison de CaO et de SiO_2 lors de la clinkérisation.

La voie sèche intégrale (pour économies d'énergie) impose le recyclage permanent des poussières.

II.3 - Influence des paramètres de fabrication sur les caractéristiques du produit final

Les paramètres de fabrication du ciment Portland ont une influence indéniable sur les caractéristiques du produit final. Ainsi,

- la vitesse avec laquelle les résistances du ciment hydraté vont augmenter avec le temps,
- le dégagement de chaleur concomitant,
- la résistance aux agents chimiques (et plus généralement la durabilité),

dépendent de :

- la composition chimique
- le traitement thermique (chauffage et refroidissement) } du clinker
- la finesse de mouture

En particulier, on obtient des ciments de résistances d'autant plus élevées que la finesse de broyage est plus grande.

---

[1] : ß C_2S est la variété polymorphique de C_2S présente dans le ciment

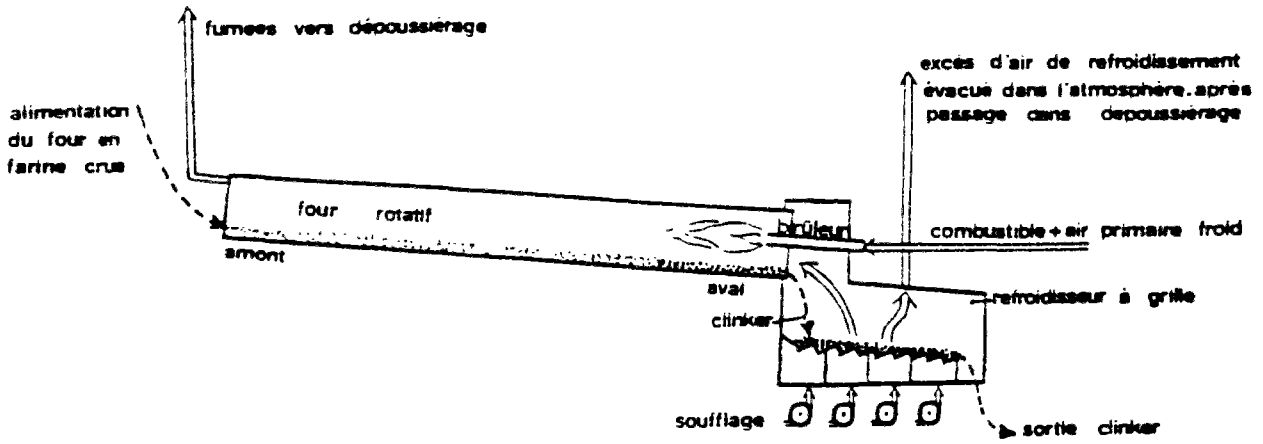


fig. 5 : Schéma de principe d'un four de cuisson par voie sèche simple.

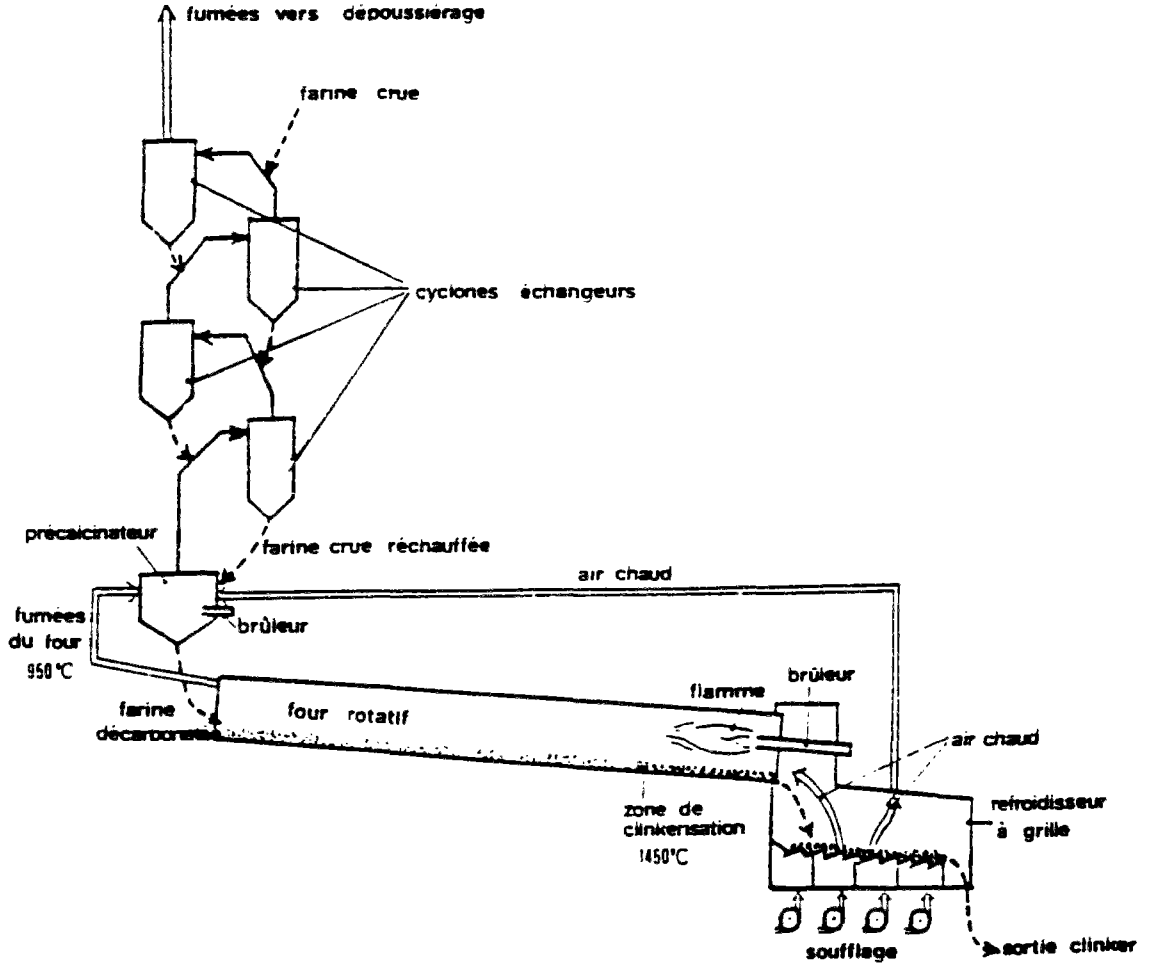


fig. 6 : Schéma de principe d'un four de cuisson par voie sèche avec précalcinateur.

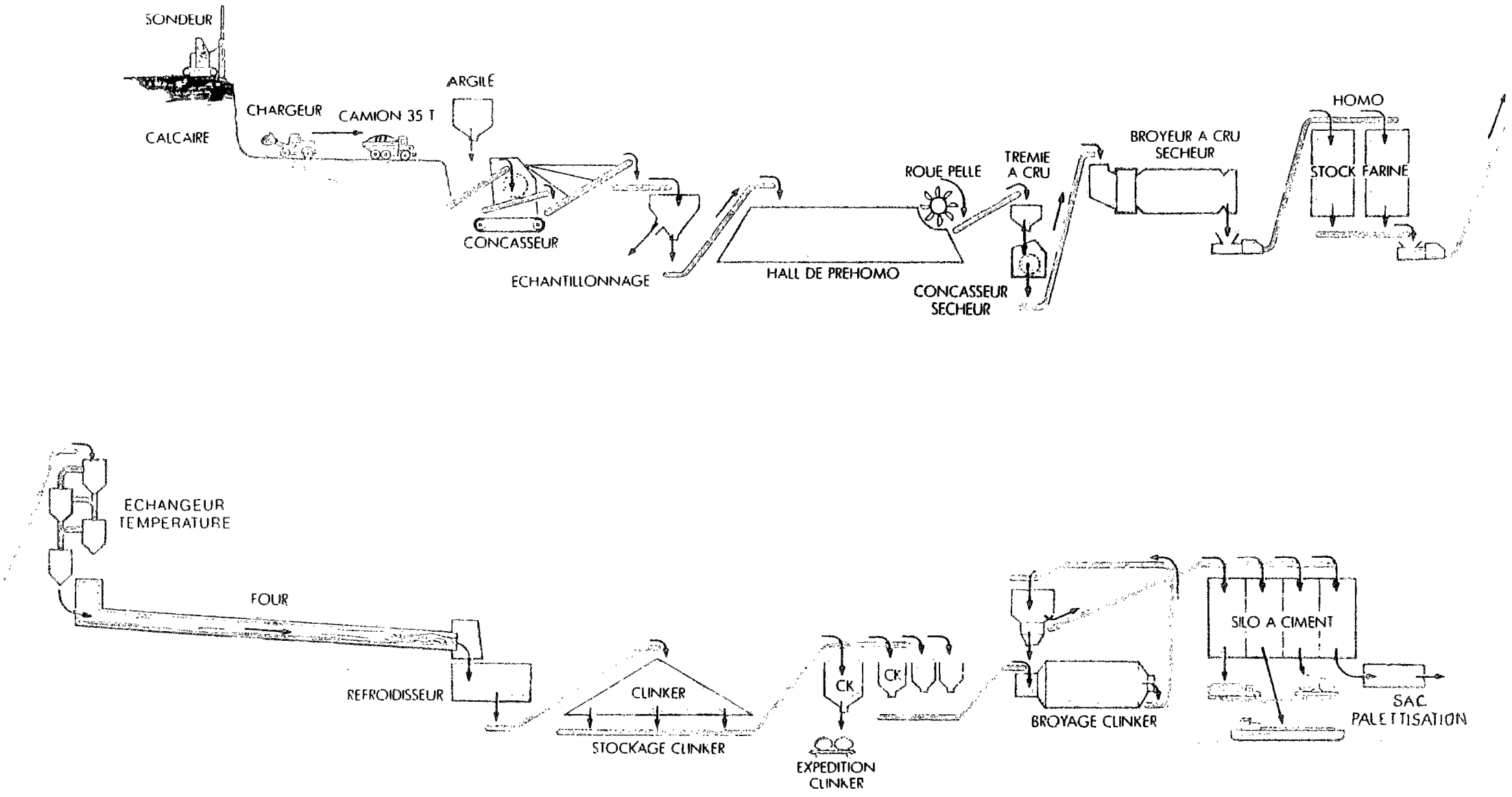


fig. 7 : Procédé de fabrication du ciment Portland par voie sèche.

III - LA COMPOSITION DU CIMENT PORTLAND

Les composants du ciment Portland sont les suivants :

- le clinker
- le gypse (≈ 5 % du ciment)

} Ciment Portland pur

- les ajouts éventuels (tels que laitiers, cendres volantes, pouzzolanes ou fillers).

III.1 - Le clinker

Nous avons vu que le clinker était le produit sortant du four à ciment avant broyage et mélange avec gypse et ajouts éventuels.

Le clinker contient un certain nombre de constituants dont la teneur varie suivant la catégorie de ciment considérée et dont l'influence est plus ou moins grande sur les propriétés de ces ciments.

L'analyse chimique d'un clinker de ciment Portland révèle en moyenne les teneurs massiques suivantes :

SiO_2	:	19 - 25 %
Al_2O_3	:	2 - 9 %
CaO	:	62 - 67 %
Fe_2O_3	:	1 - 5 %
MgO	:	0 - 3 %
SO_3	:	1 - 3 %
K_2O	:	0,6 % (pour les CPA)
Na_2O	:	0,2 % (pour les CPA)

Ces oxydes sont combinés dans le clinker pour former :

- Les constituants principaux

Ils représentent plus de 90 % du ciment Portland et déterminent ses propriétés. Ce sont :

60 à 65 %	C_3S = 3 CaO, SiO_2 = silicate tricalcique (alite)
20 à 25 %	ß C_2S = 2 CaO, SiO_2 = silicate bicalcique (bélite)
8 à 12 %	C_3A = 3 CaO, Al_2O_3 = aluminate tricalcique (célite)
8 à 10 %	C_4AF [2] = 4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 = alumino-ferrite tétracalcique (phase alumino-ferritique)

Les cristaux formés ne sont pas purs, d'où le nom d'alite (cette phase contient jusqu'à 4 % d'oxydes étrangers), bélite (6 % d'éléments étrangers) et célite (13 % d'éléments en substitution) pour les phases formées.
Différentes formes cristallines d'un même minéral peuvent coexister, elles sont toutes des solutions solides dues à l'introduction d'ions étrangers dans les réseaux des phases pures Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca_3Al_2O_6$ et Ca_2AlFeO_5.
Les imperfections des cristaux, défauts ponctuels, linéaires ou spatiaux, influencent des propriétés du clinker telles que la broyabilité ou la réactivité hydraulique.

La cristallisation de ces minéraux est fonction de la composition et de la finesse du "cru", de la température de cuisson, du mode de refroidissement et de leur durée ainsi que du type de combustible.

---

2 : La variété de ciment appelée "ciment blanc" ne contient pas de C_4AF

ß C_2S est la variété polymorphique de C_2S présente dans le ciment. Dans la suite, nous noterons cette phase simplement C_2S.

C_3A et C_4AF sont liquides à la température de formation du clinker. Lors du refroidissement, ce liquide cristallise en une phase interstitielle (C_3A et C_4AF) autour du solide (cristaux de C_3S et C_2S). Cette phase interstitielle forme un squelette assurant la cohésion des silicates.
C_3A et C_4AF sont parfois partiellement vitreux, en particulier dans le cas d'une trempe énergique.

Les silicates (C_3S et C_2S) représentent 75-80 % du ciment. C_3S est toujours le plus abondant ; c'est le constituant le plus hydraulique et grâce aux progrès de la fabrication, on peut en obtenir des quantités de plus en plus importantes.
Les silicates assureront essentiellement la résistance mécanique du ciment hydraté.

- Les autres constituants mineurs (moins de 5 % du clinker)
Ce sont :

- SO_3.

- MgO, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O (et K_2SO_4, Na_2SO_4, (K, Na)SO_4 et $CaSO_4$).
Ceux-ci peuvent avoir une influence importante sur les propriétés des ciments.
K_2SO_4 et Na_2SO_4, qui sont dans le clinker en faibles proportions (quelques %), proviennent du soufre introduit avec le combustible ou existant dans la matière crue sous forme de gypse ou de pyrite FeS_2 (des granulats calcaires).
La soude et la potasse proviennent des argiles (cf. schéma 2).

Il est à noter que les ions sulfates SO_4^{2-} et les alcalis Na_2O et K_2O, jouent un rôle important dans les réactions de dégradation des bétons (réactions sulfatique et alcali-granulat, respectivement).

- MnO, TiO_2 : ils ont une influence négligeable.

- Les anions : carbonates CO_3^{2-}, sulfures S^-, chlorures Cl^-.

- $CaCO_3$.

- Les impuretés contenues dans le clinker.
Ce sont essentiellement :

- la chaux libre : CaO_l,
- les matières volatiles telles que CO_2, H_2O.

III.2 - Le gypse

On ajoute du gypse ($CaSO_4$, 2 H_2O) à la composition du ciment afin de "régulariser" la prise par formation d'un écran momentané de cristaux d'ettringite (C_3A, 3 $CaSO_4$, 32 H_2O) à la surface des grains de C_3A, très réactif à l'eau. Ceci ralentit l'hydratation de C_3A et évite ainsi le phénomène de "prise rapide" (raidissement très rapide de la pâte, résultat d'un manque d'ions SO_4^{2-} dans la solution de gâchage) empêchant la mise en place (cf. Chap. II, § IV.2, V et VIII).

Le gypse est parfois remplacé par l'anhydrite $CaSO_4$ ou l'hémihydrate $CaSO_4$, 1/2 H_2O.

III.3 - Les ajouts éventuels

La tendance est, à l'heure actuelle, pour des raisons d'économies d'énergie, de substituer des matières plus ou moins hydrauliques à une partie du ciment, telles que :

- laitiers de haut-fourneau (propriétés hydrauliques, cf. *définition* au Chap. II),
- cendres volantes (CV) de centrale thermique (propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques),
- pouzzolanes naturelles ou artificielles (propriétés pouzzolaniques, cf. *définition* au Chap. IV),
- fillers : produits inertes ou actifs du point de vue hydraulique ou pouzzolanique, obtenus par broyage fin de roche naturelle ou de matériau artificiel et dont la présence accroît la maniabilité et diminue la capillarité du ciment une fois hydraté.
(Ex : les fillers calcaires ont uniquement pour aptitude le remplissage des vides).

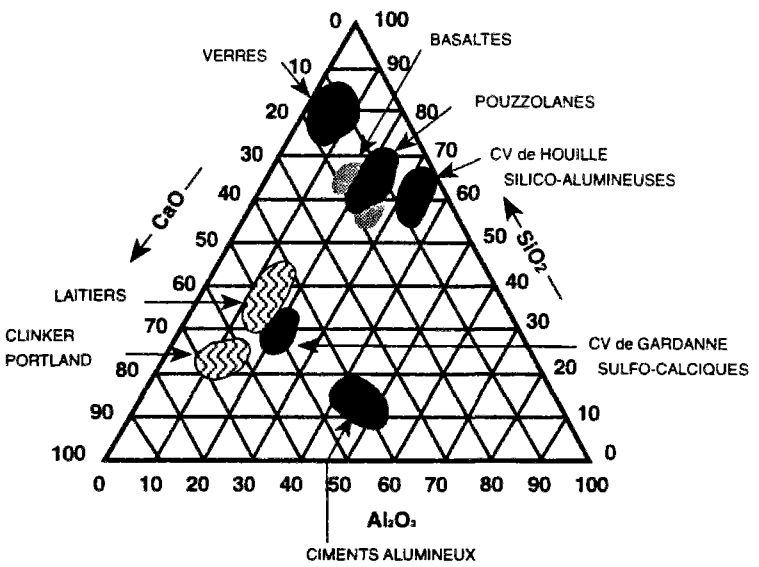


fig. 8 : Schéma triangulaire situant les différents ajouts par rapport à leur composition en C, S et A et illustrant leur caractère plus ou moins hydraulique ou pouzzolanique.

Laitiers, cendres volantes et pouzzolanes ont une finesse suffisante (quelques 10 µm) pour leur permettre de jouer eux aussi un rôle de "filler" (remplissage des vides) et conférer alors aux mortiers et bétons de meilleures qualités de maniabilité et de compacité.

Dans certains cas, les ajouts entraînent d'ailleurs une augmentation de la durabilité par amélioration de la résistance chimique.

Ils permettent aussi, de diminuer la valeur de la chaleur d'hydratation (liants à faible dégagement de chaleur).

Les fumées de silice (rôle de filler et propriétés pouzzolaniques) sont un cas un peu à part : elles ne sont pas tellement employées en temps qu'ajout dans le cadre de ciments normalisés (cf. Annexe V), mais plutôt avec des dosages appropriés aux besoins.
Produit très performant mais relativement cher et délicat d'emploi, il est réservé à la fabrication de matériaux spéciaux tels que les Bétons à Très Hautes Performances (cf. Chap. IV), (où les fs sont associées à un fluidifiant) sur les chantiers où les contrôles sont pratiqués de manière rigoureuse.

IV - LES CIMENTS NORMALISES

Il existe différents ciments Portland.
Les ciments Portland courants sont répertoriés par catégories (ou types) en fonction de leur composition, puis par classes en fonction de leur résistance.
Ces ciments normalisés (suivant la norme française actuellement en vigueur NF P 15-301 ou la nouvelle norme européenne) sont donnés en Annexe V.

Références Bibliographiques du Chapitre I :

[60], [61], [111], [144].

CHAPITRE II

L'Hydratation du Ciment Portland

I - INTRODUCTION

Les constituants du ciment Portland (C_3S, C_2S, ...) sont hydrauliques, c'est-à-dire qu'ils donnent en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement résistante.

On appelle hydratation du ciment l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau.
Ces réactions commencent dès la mise en contact de ces deux phases.

Quelques heures après le gâchage, le matériau fait prise : il passe en quelques instants de l'état de suspension à celui de solide.

L'hydratation se poursuit longtemps après la prise, ce qui constitue le durcissement : l'évolution des caractéristiques physiques et mécaniques, très rapide dans les heures qui suivent la prise, continue pendant plusieurs mois, mais de plus en plus lentement.

II - LES RÉACTIONS ENTRE LE CIMENT ET L'EAU

Lorsqu'on mélange du ciment avec de l'eau, la pâte fraîche de ciment ainsi formée se présente comme un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse, les particules étant elles-mêmes des grains polycristallins (constitués de silicates et d'aluminates).

A l'interface solide/liquide, les liaisons insaturées des atomes du cristal sont à l'origine d'une réactivité dont on peut analyser la cinétique. Ceci amène à dissocier artificiellement en mécanismes élémentaires des phénomènes qui sont, en fait, le plus souvent imbriqués et se déroulent de façon simultanée.

II.1 - Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau

Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau sur le cristal d'une particule de ciment sont multiples. Ce sont :

- l'adsorption (fixation physique ou chimique en surface de molécules H_2O),

- l'hydrolyse (transformation du solide et décomposition de l'eau),

- la dissolution (rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide),

- la solvatation (les ions du cristal anhydre se dispersent dans la solution, mais sont très rapidement solvatés, c'est-à-dire entourés de molécules H_2O),

- la cristallisation avec tout d'abord la germination - ou nucléation - (les ions en solution forment des assemblages - ou germes - au hasard de leur rencontre ---> embryon), puis la croissance du germe (qui, à partir d'un embryon, s'opère par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide ---> cristal).

Ces mécanismes élémentaires sont explicités dans l'Annexe VII (§ I).

III - LE MÉCANISME DE L'HYDRATATION

La prise et le durcissement du ciment sont dus à la transformation, sous l'action de l'eau, des espèces du ciment anhydre, légèrement solubles dans l'eau, en phases hydratées, très peu solubles (hydrates du ciment).

Les phases du ciment anhydre passent en solution dans la phase aqueuse pour donner des ions :

- ion calcium : Ca^{2+},
- ion hydroxyle : OH^-,
- ions silicates : $SiO_4H_2^{2-}$, $SiO_4H_3^-$, $SiO_7H_4^{2-}$,
- ions aluminates : $Al(OH)_4^-$, AlO_2^-,
- ion sulfate : SO_4^{2-}.

Les ions en solution se combinent en composés hydratés lorsque les concentrations ioniques sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont dépassés.

En réalité, tous les processus physico-chimiques complexes des réactions d'hydratation du ciment sont encore mal connus en raison notamment de la difficulté à identifier la phase C-S-H formée (composé chimiquement mal défini et cristallographiquement amorphe, cf. Chap. III).

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer les observations faites pendant l'hydratation du ciment. Cependant, celui qu'il faut retenir comme étant le plus pertinent et toujours confirmé par les constatations expérimentales, est le mécanisme décrit par LE CHATELIER.

III.1 - Le mécanisme LE CHATELIER

LE CHATELIER a proposé, en 1887, un mécanisme pour interpréter les réactions d'hydratation du ciment. Ce mécanisme, appelé "mécanisme LE CHATELIER", est un mécanisme de dissolution-précipitation.

Lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment, les produits anhydres vont progressivement passer en solution. Or, ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation d'hydrates. Ceci va diminuer la concentration des espèces en solution et donc permettre un nouveau passage en solution des constituants anhydres.

Le phénomène se poursuit ainsi, jusqu'à l'hydratation totale.

IV - LES HYDRATES FORMÉS

IV.1 - Principaux hydrates

IV.1.1 - Hydrates simples ou hydroxydes

Les principaux hydrates simples formés sont les suivants :

- Portlandite (ou hydroxyde de calcium) : **$Ca(OH)_2$** ou CH
- Hydroxyde d'aluminium : $2\,Al(OH)_3$ ou AH_3
- Acide silicique (ou silice hydratée) : $Si(OH)_4$ ou SH_2

IV.1.2 - Composés hydratés binaires

Les principaux composés hydratés binaires formés sont les suivants :

- Silicates de calcium hydratés : **C-S-H**
- Aluminates de calcium hydratés :
  - C_4AH_{13} : aluminate tétracalcique hydraté
  - C_2AH_8 : aluminate bicalcique hydraté
  - C_3AH_6 : aluminate tricalcique hydraté

IV.1.3 - Composés hydratés ternaires

Les principaux composés hydratés ternaires formés sont les suivants :

- Géhlénite hydratée (ou alumino-silicate de calcium hydraté) : C_2ASH_8
C'est le seul hydrate ternaire C-A-S-H connu.
- Sulfo-aluminates de calcium hydratés :
  - Ettringite (trisulfo-aluminate de calcium hydraté) : **C_3A, 3 C $\bar{S}$, H_{32}**
    (ou 3 CaO, Al_2O_3, 3 $CaSO_4$, 32 H_2O)
  - Monosulfo-aluminate de calcium hydraté : C_3A, C $\bar{S}$, H_{12}
    (ou 3 CaO, Al_2O_3, $CaSO_4$, 12 H_2O)

IV.2 - Réactions chimiques

Les principales réactions chimiques de l'hydratation du ciment sont les suivantes :

- $\left.\begin{matrix} C_3S \\ C_2S \end{matrix}\right\}$ + H_2O $\xrightarrow{\text{exothermique}}$ C-S-H (silicates de calcium hydratés) + $Ca(OH)_2$ (portlandite)

Si on prend pour C-S-H, un rapport C/S = 1,5, cette équation s'écrit (avec C_3S) :

$$2\,C_3S + 8\,H \longrightarrow C_3S_2H_5 + 3\,CH$$

Pour un ciment donné, les quantités de C-S-H et de $Ca(OH)_2$ formées dépendent essentiellement du rapport E/C et du temps de réaction.

En moyenne, une pcd ordinaire contient | 50 à 70 % de C-S-H
| 25 à 27 % de $Ca(OH)_2$

Ainsi, C-S-H est la phase hydratée la plus importante dans la pcd. C'est d'elle que vont dépendre les principales propriétés mécaniques du matériau.

$Ca(OH)_2$ n'a que peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique (on lui attribue toutefois un rôle important dans la résistance à la traction), mais par contre, cet hydrate joue un rôle notable pour des questions de durabilité.
En effet, $Ca(OH)_2$ se dissout dans l'eau des pores du béton (la solubilité de $Ca(OH)_2$ dans l'eau pure à T = 25 °C, est $s = 2{,}5\ g.l^{-1}$).
Or, la dissolution de cette chaux contribue, avec celle des alcalis (Na_2O et K_2O) et de la chaux libre CaO_l du ciment, à la basicité de la solution interstitielle du béton (pH élevé, évoluant d'environ 12,4 à 13,5 au cours de l'hydratation, cf. Chap. III, § V.3). C'est cette basicité qui permet la passivation des armatures du béton armé. De la quantité de $Ca(OH)_2$ va donc dépendre la réserve en Ca^{2+} et la durée de la passivation.

Les quantités de $Ca(OH)_2$ libérées par l'hydratation du ciment sont considérables. En réduisant la compacité de la microstructure du matériau durci (cristaux de taille importante, comme nous allons le

voir au Chapitre III), de grandes quantités de portlandite sont susceptibles de limiter la résistance en compression du matériau.
Toutefois, la teneur en $Ca(OH)_2$ dans le béton durci peut être réduite de façon importante par l'emploi de matériaux à propriétés pouzzolaniques (pouzzolanes, cendres volantes ou fumées de silice) (cf. Chap. IV).

- $C_3A + H_2O \longrightarrow C_2AH_8 + C_4AH_{13} + C_3AH_6$

  $C_3A + \text{gypse} + H_2O \dashrightarrow C_3A, 3\,C\,\bar{S}, H_{32}$ ettringite dite primaire
  $C_3A, C\,\bar{S}, H_{12}$
  C_4AH_{13}

L'ettringite primaire se forme donc par la réaction :

$C_3A + 3(CaSO_4, 2H_2O) + 26\,H_2O \dashrightarrow C_3A, 3\,CaSO4, 32\,H_2O$
ettringite

(réaction immédiate et autocatalytique)

Les grains de C_3A se recouvrent donc d'un écran d'ettringite très finement cristallisée. La formation de cette ettringite entraîne des forces d'expansion qui résultent de l'augmentation du volume des solides (cf. *"gonflement ettringitique"* en Annexe VII, § II). Cette expansion provoque l'éclatement de la croûte d'ettringite et l'hydratation du C_3A. Mais à cet endroit, de l'ettringite se forme à nouveau et protège encore le C_3A de l'hydratation.
De l'ettringite continue à se former tant qu'il y a suffisamment d'ions sulfates SO_4^{2-}.
Cet écran se désagrège ensuite, permettant l'hydratation du C_3A.
L'ettringite devient alors la source d'ions sulfates SO_4^{2-} pour former avec C_3A excédentaire le monosulfo-aluminate de calcium hydraté $C_3A, CaSO_4, 12\,H_2O$ ($C_3A, C\,\bar{S}, H_{12}$).

La présence de C_3A n'est pas indispensable à la prise, mais C_3A accélère le durcissement de la pâte en augmentant la chaleur et donc la vitesse d'hydratation des silicates de calcium (cf. § V.4, VII.4 et VIII).

- $C_4AF + H_2O \longrightarrow C_2(A, F)H_8 + C_4(A, F)H_{13} + C_3(A, F)H_6$

  $C_4AF + \text{gypse} + H_2O \longrightarrow C_3(A, F), 3\,C\,\bar{S}, H_{32}$
  $C_3(A, F), C\,\bar{S}, H_{12}$
  $C_4(A, F)H_{13}$

Avec C_4AF, on obtient donc les mêmes produits qu'avec C_3A, en substituant aux aluminates des alumino-ferrites.

Les aluminates et les alumino-ferrites de calcium hydratés sont de moindre importance, par rapport aux C-S-H et à $Ca(OH)_2$, vis à vis de la microstructure et des propriétés mécaniques de la pcd ou du béton durci.

V - CHRONOLOGIE DE L'HYDRATATION - PRISE ET DURCISSEMENT

Le suivi du flux thermique au cours du temps par calorimétrie isotherme (par intégration, on obtient la chaleur d'hydratation, cf. § VII.4) permet de suivre l'évolution de l'hydratation des constituants du ciment (cf. fig. 9). D'autres techniques peuvent être utilisées en parallèle pour compléter l'information, comme par exemple la mesure de la conductivité électrique.

Au cours de l'hydratation, on peut distinguer cinq phases successives, [132].

V.1 - Période de gâchage (premier effet thermique)

Pendant la période de gâchage a lieu le passage en solution des ions provenant des constituants du ciment.
La dissolution initiale est très rapide et exothermique (pic de flux thermique, cf. fig. 9).
Dès les premières minutes, il se forme du C-S-H et de l'ettringite.

V.2 - Période dormante (inertie thermique)

Puis, c'est la période dormante. La durée de cette période est de quelques heures. C'est une période d'inertie thermique (cf. fig. 9). Elle est influencée par les adjuvants et la température du milieu (cf. § VIII.1).

L'élévation rapide du pH et de la teneur en calcium de l'eau de gâchage ralentit la dissolution des constituants (diminution du flux thermique).
La formation de C-S-H et d'ettringite se poursuit lentement et la phase aqueuse se sursature en chaux.

V.3 - Période de prise ou d'accélération

Les réactions qui entraînent la prise sont déclenchées par la précipitation de la portlandite qui survient au bout de plusieurs heures (≈ 5 heures).
La brutale consommation d'ions Ca^{2+} et OH^- par la formation de $Ca(OH)_2$, accélère la dissolution de tous les constituants du ciment.
On observe une augmentation du flux thermique, correspondant à la précipitation de $Ca(OH)_2$ et de C-S-H, assez lente au départ car la précipitation de $Ca(OH)_2$ est endothermique.
Les grains de ciment se relient par les hydrates qui se forment.

Le phénomène de prise a lieu quand les trois conditions suivantes, qui dépendent essentiellement des concentrations en ions Ca^{2+} et silicates, sont remplies, [161] :
- "coagulation" des particules, sous l'action des forces de VAN DER WAALS, des forces électrostatiques et de solvatation,
- connexité de la structure coagulée,
- "rigidification" de la structure connexe, c'est à dire "rigidification" des contacts résultant de la "coagulation" par les C-S-H : les zones de contact agissent comme des noyaux pour la précipitation de ces hydrates.

La concentration en ions Ca^{2+} est le paramètre principal qui détermine la formation, la cinétique, la stœchiométrie et la structure de ces C-S-H.

La fin de la période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.

Les ajouts minéraux sont susceptibles d'accélérer le déclenchement de la prise en catalysant la germination de la portlandite par leur surface très élevée.

V.4 - Période de durcissement (second effet thermique)

La formation d'ettringite à partir de C_3A, très rapide en fin de période de prise, aboutit à l'épuisement du gypse en général entre 9 et 15 heures.

On a vu que l'ettringite devenait alors la source d'ions sulfates pour former avec l'aluminate excédentaire du monosulfo-aluminate de calcium hydraté, ce qui se traduit par un pic thermique très marqué pour les ciments riches en C_3A (cf. fig. 9).
La chaleur ainsi produite accélère l'hydratation des silicates (couplage thermique des réactions).

V.5 - Période de ralentissement

Les grains de ciment se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse. Ceci ralentit la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle.
Après une quinzaine d'heures, on se trouve dans la période de ralentissement diffusionnel.
Les réactions chimiques se poursuivent néanmoins tant que l'état hydrique du matériau le permet.

Les cycles permanents de dissolution, diffusion ionique et recristallisation se poursuivent avec un ralentissement notable tout au long de la maturation du matériau.

L'action pouzzolanique des ajouts tels que la fumée de silice ne devient sensible qu'après quelques jours (cf. Chap. IV).

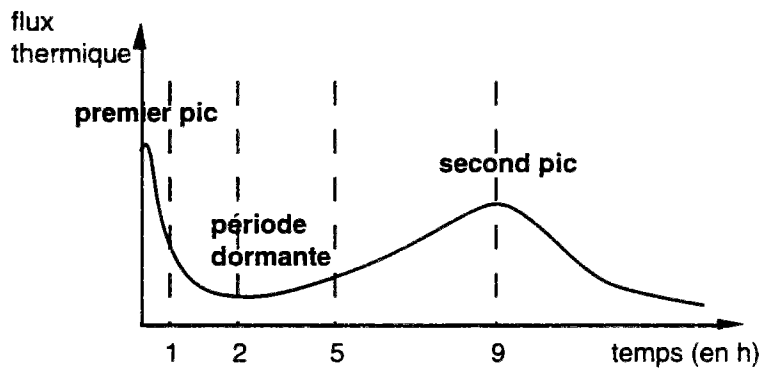
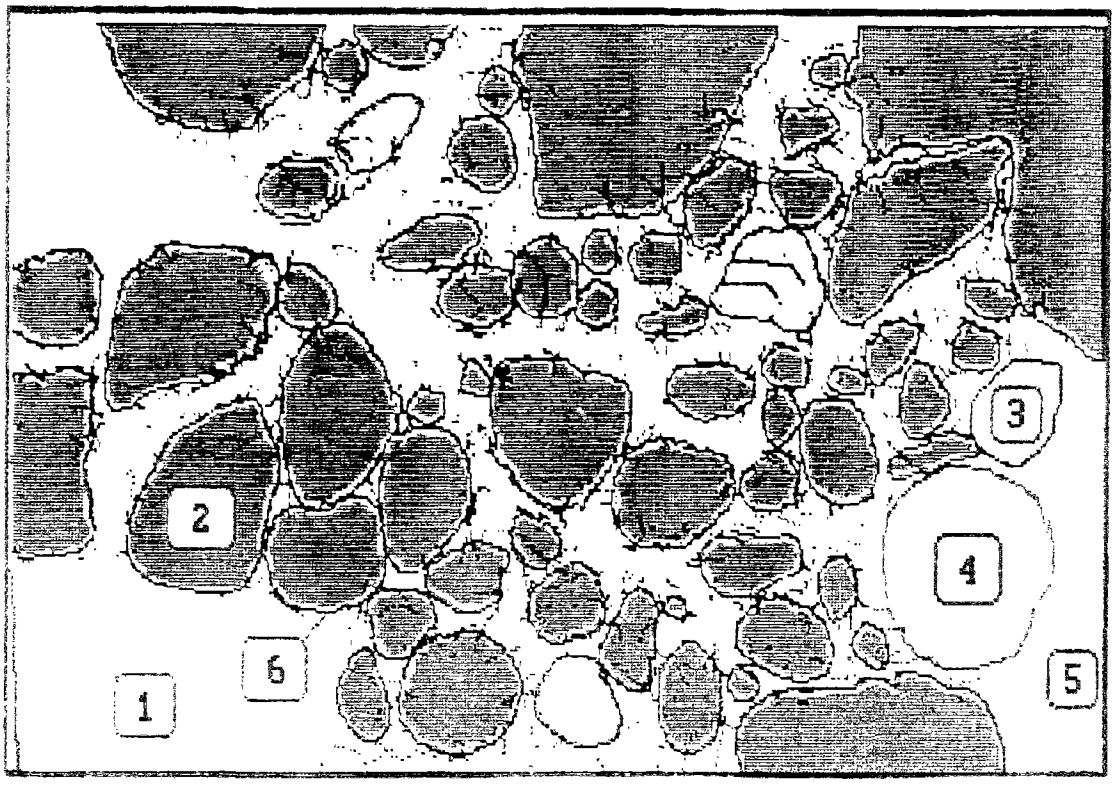


fig. 9 : Courbe calorimétrique de l'hydratation d'une pâte de ciment.

L'évolution en fonction du temps de la microstructure est illustrée, dans le cas d'un mortier à faible rapport E/C, dans les figures 10.1 à 10.5, tirées des travaux de VERNET & al., [132]. L'échéance correspondant à chaque figure a été reportée sur la figure 9, afin de situer ces différentes étapes sur la courbe calorimétrique.



1 - eau	3 - gypse	5 - grain de sable
2 - clinker	4 - bulle d'air	6 - hydrates C-S-H

fig. 10.1 : t = 1 heure.
Les grains de clinker (2) commencent à s'hydrater en formant des C-S-H (6). Les ions sulfates provenant de la dissolution du gypse (3) diffusent dans l'eau de gâchage (1).

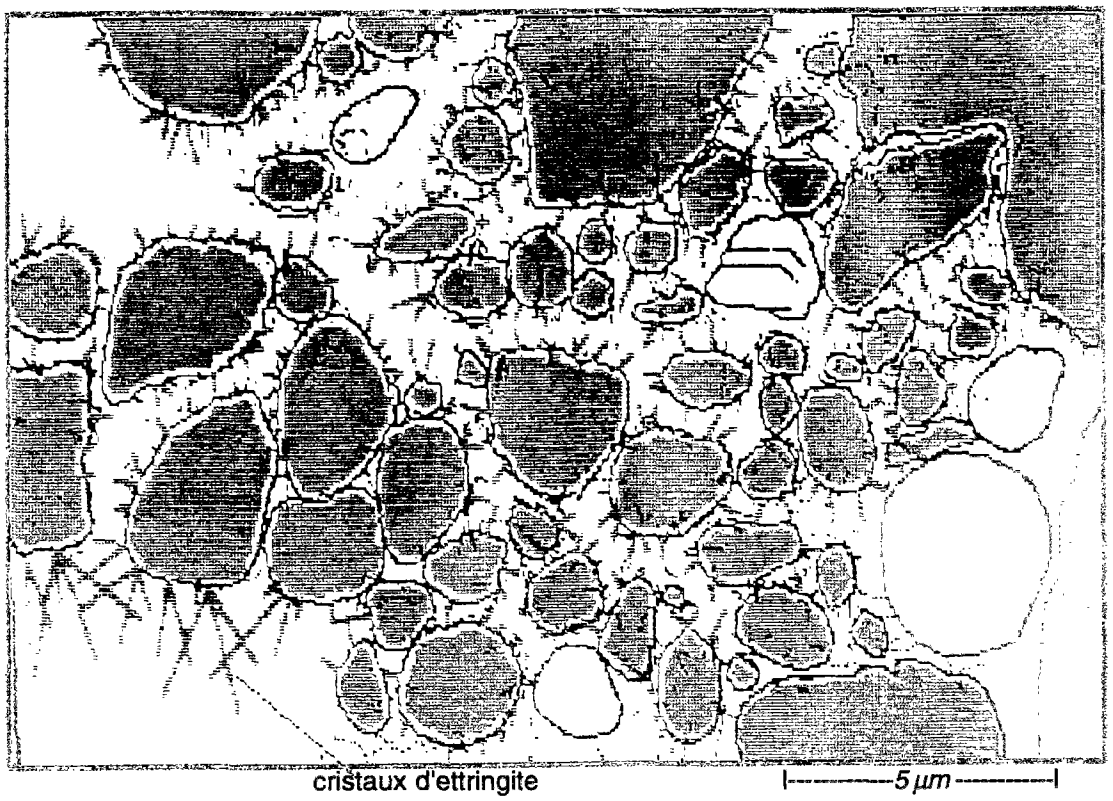
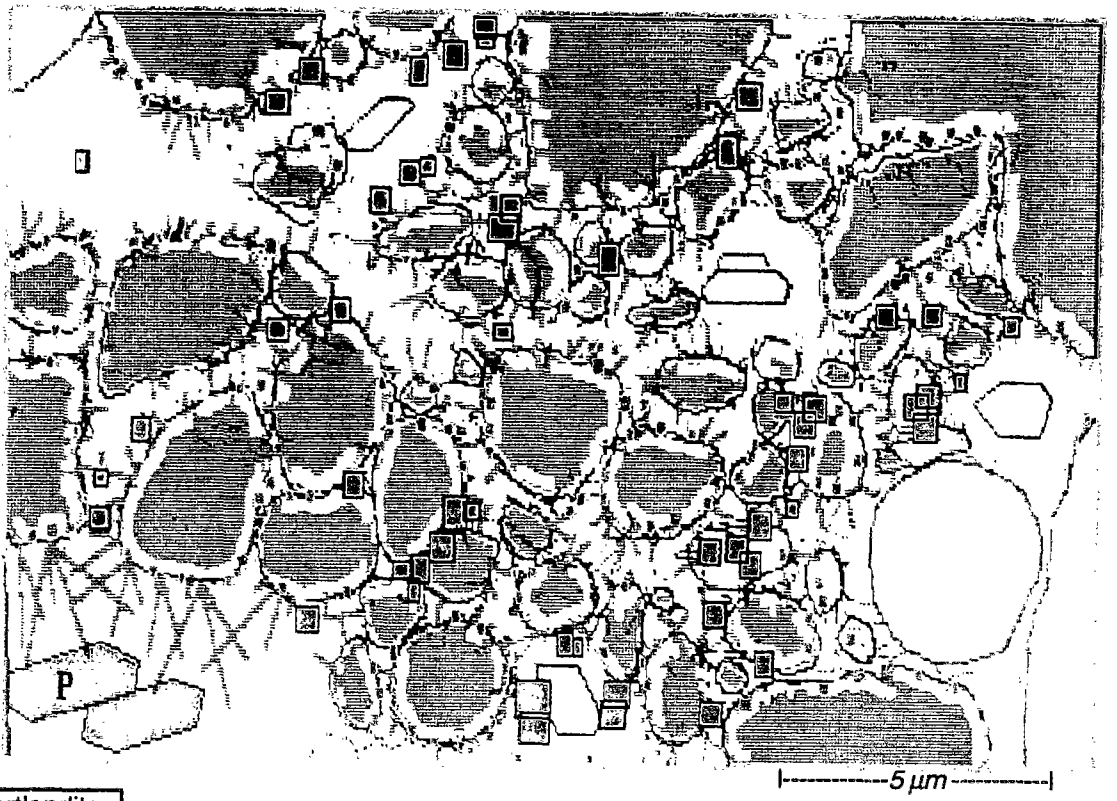


fig. 10.2 : t = 2 heures.
Une quantité non négligeable d'ettringite s'est formée à la périphérie des grains de clinker.



P : Portlandite

fig. 10.3 : t = 5 heures.
Les couches de C-S-H à la surface des grains de clinker, ainsi que les cristaux de portlandite et d'ettringite commencent à s'inter-pénétrer. Le matériau se rigidifie : c'est le début de prise.

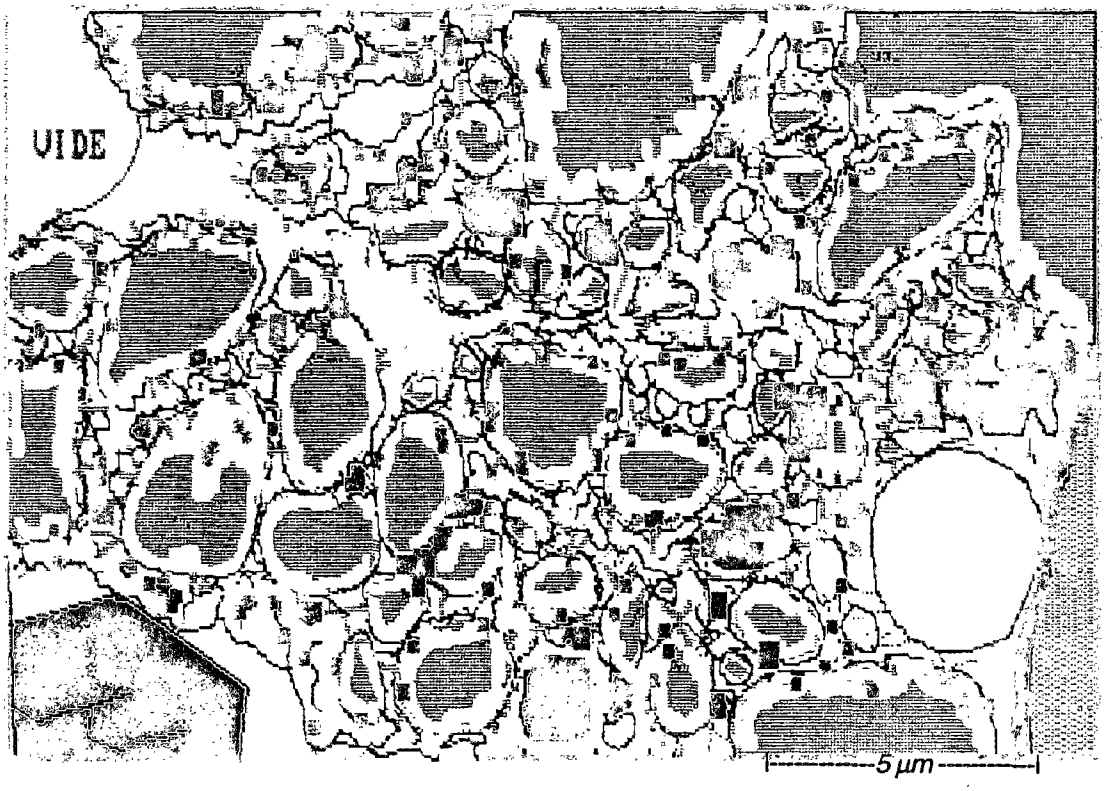


fig. 10.4 : t = 9 heures.
Après épuisement du gypse, dissolution de l'ettringite.

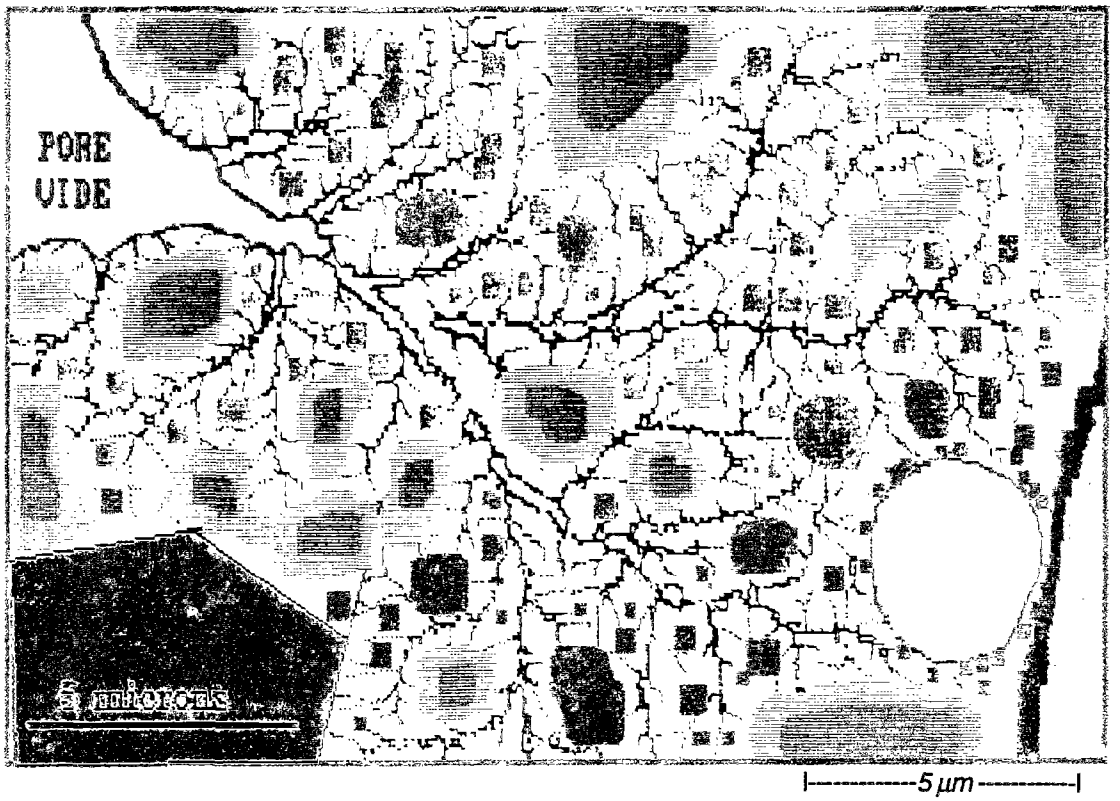


fig. 10.5 : t = 28 jours.
L'hydratation aboutit à l'autodessiccation. Les pores capillaires se vident peu à peu.

fig. 10.1 à 10.5 : Evolution en fonction du temps de la microstructure d'un mortier de faible rapport E/C en cours d'hydratation (d'après VERNET & al., [132]).

VI - DESCRIPTION DE L'HYDRATATION DU CIMENT A L'AIDE DE LA THEORIE DE LA PERCOLATION

Il est possible de simuler l'hydratation du ciment en utilisant la théorie de la percolation ([1], [123], [138]).

On peut alors décrire les processus de la manière suivante : tout d'abord, des hydrates se développent autour des grains de ciment anhydres isolés, puis des amas se forment par liaison entre les grains et enfin, pour un degré d'hydratation critique (α_c), il y a création d'un amas infini c'est à dire d'un chemin continu traversant l'éprouvette (seuil de percolation) donnant lieu à l'apparition de résistance mécanique.
Le paramètre α_c serait voisin de 0,1 pour le béton, quel que soit son rapport E/C, d'après [123].

Cette description met en évidence le caractère fractal de la structure ainsi générée (cf. Chap. III).

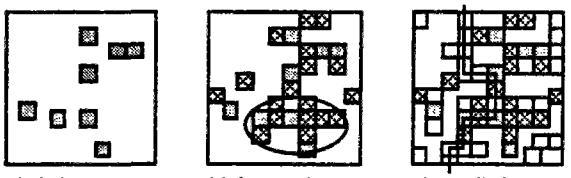


fig. 11 : Représentation schématique des notions de la théorie de la percolation appliquées à l'hydratation du ciment, d'après [1].

VII - CONSEQUENCES PHYSIQUES DES REACTIONS D'HYDRATATION

([1], [2], [3], [123], [131], [132]).

VII.1 - La contraction LE CHATELIER

L'hydratation se manifeste par une croissance des amas d'hydrates et une diminution du volume molaire total. En effet, le volume molaire des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes molaires du ciment anhydre et de l'eau participant à la réaction. C'est le phénomène appelé "contraction LE CHATELIER":

$$\Delta V_{total} = V_{hydrates\ formés} - V_{eau\ consommée} - V_{ciment\ anhydre\ consommé}$$

avec $\Delta V < 0$.

Après hydratation complète, la contraction LE CHATELIER est de l'ordre de 10 % du volume de pâte initial, elle est aussi approximativement égale à 25 % (CZERNIN, 1956), (ou 27,9 %, d'après POWERS & BROWNYARD, 1948, [166]) du volume d'eau liée chimiquement (la masse d'eau liée chimiquement est elle-même de l'ordre de 20 à 25 % de la masse de ciment anhydre initiale), (cf. fig. 12).

Seule une partie de la réaction d'hydratation s'effectue pendant la prise. L'hydratation se poursuit une fois le matériau durci, ce dernier ayant alors un squelette de rigidité croissante. Ce squelette va donc s'opposer à la diminution de volume molaire inhérente à l'hydratation : la déformation de retrait observée sera donc inférieure à la valeur prévue par la contraction LE CHATELIER.

VII.2 - Le gonflement structural

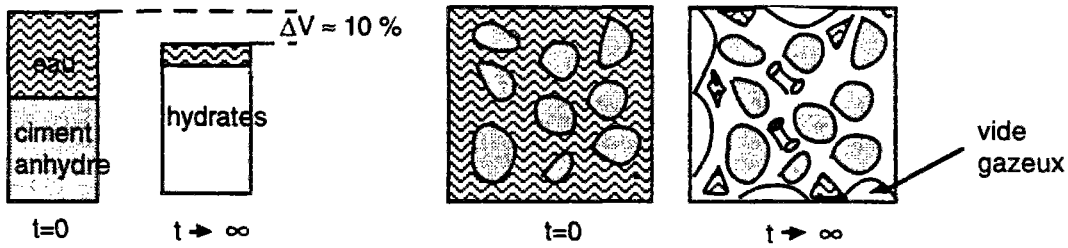
Des cristaux massifs en cours de croissance peuvent se comporter comme des "micro-vérins", lorsqu'ils n'ont pas suffisamment de place pour se développer, et créer ainsi une porosité supplémentaire, [132]. C'est le cas pour l'ettringite (cf. *"gonflement ettringitique"* en Annexe VII, § II) et la portlandite, qui exercent une poussée cristalline importante à l'origine d'un gonflement structural.

La variation de volume que l'on enregistre sur des éprouvettes de pâte ou de béton en cours d'hydratation est la résultante de l'augmentation de porosité due à la croissance cristalline et de la contraction chimique. Le gonflement l'emporte au début et le retrait ensuite.

De plus, le retrait du béton résulte non seulement des processus ci-dessus, mais aussi de l'autodessiccation et du retrait thermique (cf. Cinquième Partie, Chap. I).

VII.3 - L'autodessiccation

L'hydratation, consommatrice de molécules H_2O, provoque une diminution de la teneur en eau liquide dans un espace qui devient poreux.
En effet, le liquide ne pouvant plus occuper tout le volume qui lui est offert, une phase gazeuse apparaît (constituée de vapeur d'eau et d'air) ainsi que des ménisques aux interfaces liquide/gaz. Ceci engendre une diminution de la pression partielle de vapeur d'eau, et donc à température constante, de l'humidité relative (H.R.) à l'intérieur du matériau (cf. fig. 10.5 et 12).
La phase gazeuse va occuper dans le matériau solidifié un espace dont le volume augmente à mesure que s'hydrate le ciment.
On observe donc, sur une éprouvette de pâte de ciment, à partir d'un certain degré d'hydratation, une "autodessiccation", c'est à dire une dessiccation interne progressive, lorsque l'éprouvette n'est pas en contact avec une source d'eau extérieure.



La Contraction LE CHATELIER — L'Autodessiccation

fig. 12 : Illustration des phénomènes de contraction LE CHATELIER et d'autodessiccation dans une pâte de ciment, d'après [131].

VII.4 - Exothermie des réactions - Enthalpie (chaleur) d'hydratation

Les réactions d'hydratation des constituants du ciment Portland sont exothermiques.
Nous avons vu que le dégagement de chaleur engendré s'étalait sur plusieurs heures, parfois quelques jours, et qu'il n'était en général pas uniforme. Sa vitesse augmente au début (période de prise), puis diminue ensuite (cf. § V).

On appelle habituellement **chaleur d'hydratation (Q)** la quantité de chaleur dégagée en moyenne par hydratation d'un constituant du ciment Portland. Il serait plus correct d'exprimer une grandeur d'état, c'est à dire une enthalpie, cependant, les données de la littérature ne permettent pas toujours de le faire.

On peut définir aussi une chaleur d'hydratation conventionnelle ($Q_{conv.}$) par :

$Q_{conv.}$ = quantité de chaleur dégagée en moyenne par hydratation d'un g de ciment standard en 28 jours.

Cette chaleur d'hydratation conventionnelle se mesure suivant la norme NF P 15-436, par la méthode semi-adiabatique (pertes de chaleur pendant la prise les plus faibles possibles pour rendre acceptable une correction) dite de LANGAVANT (avec un calorimètre isopéribolique). On trouve dans ce cas :

$Q_{conv.}$ = 400 à 500 $J.g^{-1}$

D'autre part, ACKER (d'après [1]) donne une fourchette de valeurs susceptibles d'être mesurées à 24 heures, suivant le ciment utilisé, dans les ouvrages d'art en béton :

Q = 150 à 350 $J.g^{-1}$

Plus précisément, pour chaque constituant du ciment Portland, on a les valeurs suivantes :

Constituant du ciment Portland	Q du constituant pur (en $J.g^{-1}$)			
	7 jours	28 jours	6 mois	
C_3S	460	502	502	---> forte chaleur d'hydratation
C_2S	84	189	251	---> faible chaleur d'hydratation
C_3A	773	857	865	
C_4AF	168	209	293	

tableau 2 : Chaleur d'hydratation des constituants du ciment Portland.

Notons qu'il est possible aussi de mesurer la chaleur d'hydratation dans des conditions isothermes (température constante pendant la prise).

D'après les valeurs mesurées, on peut constater que l'hydratation de C_3S et de C_3A provoque un effet thermique important dès les premières échéances.
En conditions adiabatiques, il se produit une forte élévation de température qui active les réactions d'hydratation (cf. § VIII.1).
Un ciment riche en C_3S et C_3A peut, en conditions adiabatiques, échauffer la masse du béton de plusieurs dizaines de degrés (jusqu'à 55 °C). L'élévation de température peut ainsi atteindre 10 °C dans les pièces massives (dalles routières, talons de poutres), voire 30 °C dans les barrages.
Le refroidissement est d'autant plus rapide que la pièce est plus mince.
Des gradients élevés de température, dus à la chaleur d'hydratation, et susceptibles d'engendrer de la fissuration, peuvent apparaître dans de grands éléments en béton.
On choisit donc des formulations à faible chaleur d'hydratation pour les structures massives et étanches.
Il est possible de prévoir les distributions de température non linéaires dans les ouvrages par une technique numérique (méthode du temps équivalent, basée sur le fait que la cinétique de réaction suit la loi d'ARRHENIUS, cf. § VIII.1) qui prend en compte, à la fois l'interaction avec l'environnement et les phasages du bétonnage, et de connaître ainsi les contraintes de traction dans le béton au cours du processus de durcissement, ([1], [123]).

VIII - CINÉTIQUE DE L'HYDRATATION

Les constituants du ciment présentent des vitesses d'hydratation (v) différentes :

v (C_3A) > v (C_3S) > v (C_2S) et v (C_4AF).

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, l'hydratation de C_3A est très rapide : la précipitation immédiate des hydrates d'aluminates bloquerait l'hydratation des autres constituants du clinker et du C_3S en particulier, si on n'ajoutait pas le régulateur de prise qu'est le gypse.

La vitesse d'attaque par l'eau d'un grain de C_2S est 10 fois plus lente que celle d'un grain de C_3S. C_2S est de ce fait responsable de l'hydraulicité à moyen terme du matériau.

VIII.1 - Facteurs influençant la cinétique de l'hydratation

Différents facteurs peuvent influencer la cinétique d'hydratation du ciment. Ce sont notamment :

• La classe du ciment,

• Les sels (contenus dans l'eau de gâchage ou de conservation) : en réagissant avec les différents constituants de la pâte, ils peuvent améliorer ou altérer ses qualités,

• Les adjuvants accélérateurs ou retardateurs
(cf. Annexe VII, § III),

• La température
Celle-ci a un double rôle :
. thermodynamique : elle change la nature et la stabilité des hydrates qui se forment,
. cinétique : elle accélère ou retarde les réactions chimiques entre l'eau et les constituants anhydres.

L'élévation de température accélère les réactions d'hydratation du ciment (loi d'ARRHENIUS : $v = A.\exp(-E/RT)$ avec E = énergie d'activation, et A = constante), soit par apport exogène, soit par auto-accélération dans les pièces massives ou calorifugées (réaction thermo-activée).

L'abaissement de température diminue le taux d'hydratation des ciments en allongeant la période dormante. Aux très basses températures, inférieures à -10 °C, les réactions chimiques s'arrêtent. Il est alors nécessaire d'utiliser des adjuvants accélérateurs ou de chauffer les moules et/ou l'eau de gâchage pour permettre la prise du matériau.
En outre, le gel entraîne la destruction de la pâte de ciment durcie ou en cours de durcissement.

Références Bibliographiques du Chapitre II :

[1], [2], [3], [10], [19], [21], [22], [36], [61], [82], [109], [123], [129], [131], [132], [138], [141], [158], [159], [161], [166].

CHAPITRE III

La Microstructure de la Pcd et du Béton Durci

I - INTRODUCTION

Le béton représente l'un des systèmes les plus complexes parmi les matériaux manufacturés. En particulier, bien que la structure de la matrice pâte de ciment soit macroscopiquement uniforme, la composition chimique, la structure cristalline et la morphologie des phases solides sont très diverses à l'intérieur d'une même pâte et sont très sensibles aux conditions d'hydratation et de conservation (température et humidité).

D'après ce que nous venons de voir sur les processus d'hydratation conduisant à l'obtention du matériau durci, nous pouvons décrire la microstructure de la pcd ou du béton durci comme étant constituée d'un solide poreux et de phases liquide et gazeuse présentes dans les pores (cf. Troisième Partie, Chap. II, § III.1).

II - MINÉRALOGIE ET MORPHOLOGIE DES PRINCIPAUX HYDRATES DE LA PCD

La phase solide de la pcd est formée de grains de ciment plus ou moins bien hydratés, les C-S-H étant les produits d'hydratation les plus nombreux (au moins 50 % d'une pcd ordinaire), (cf. Chap. II, § IV.2). Nous allons voir que la matrice solide est de ce fait de texture fine et extrêmement divisée (nature colloïdale des composés C-S-H), mais contient toutefois des cristaux plus grossiers tels que ceux de portlandite $Ca(OH)_2$ (≈ 25 % d'une pcd ordinaire).

A l'heure actuelle, nous sommes encore incapables de déterminer parfaitement la morphologie des phases solides présentes dans la pcd, en particulier celle des C-S-H. Cela handicape la caractérisation de la microstructure du matériau (la taille et la forme des cristaux de C-S-H déterminant la surface spécifique, les liaisons entre particules, etc...) et rend impossible une modélisation fiable des relations "structure-propriétés" du béton.
Ainsi, malgré les progrès réalisés dans ce domaine, la microstructure des pcd et des bétons n'est pas encore complètement élucidée.

II.1 - Les Silicates de Calcium Hydratés C-S-H

La phase C-S-H est formée de plusieurs variétés de silicates de calcium hydratés (composés du système ternaire $CaO - SiO_2 - H_2O$). Ces silicates de calcium hydratés sont des corps mal définis (en ce qui concerne la composition chimique et la structure cristalline) et mal cristallisés du fait de la germination rapide de ces hydrates.
Cette phase est souvent appelée "gel" C-S-H, le terme "gel" indiquant le faible degré de cristallinité et le caractère gorgé d'eau de ces composés ("gel" = rigide agrégation de matériau colloïdal).

La composition de ces hydrates (et donc la stœchiométrie) dépend de nombreux facteurs tels que la composition chimique du ciment, la quantité d'eau de gâchage, l'âge, etc ..., donc des conditions de formation.
En particulier, le rapport C/S évolue de façon notable avec la composition de la solution interstitielle en contact avec le solide (cf. § V.3, [106]). Aussi, en considérant un rapport C/S variant de 0,5 à 1,5, on peut dire que :

- le disilicate CS_2H_n se forme dans des milieux pauvres en chaux,
- le silicate CSH_n se forme dans des milieux riches en chaux,
- le silicate basique $C_{1,5}SH_n$ se forme dans des milieux sursaturés en chaux.

Toutefois, les intervalles de variation du rapport C/S proposés diffèrent selon les auteurs et les données récentes de la littérature convergent vers des valeurs plus élevées de ce rapport. On trouve ainsi $1 < C/S < 1,7$ ou encore $1,6 < C/S < 2$ (TAYLOR, 1990).

De même, la teneur en H_2O des C-S-H varie suivant la pression partielle de vapeur d'eau régnant dans le réseau poreux du matériau :

. pour des pâtes à saturation, C-S-H ≈ 1,7 CaO, SiO_2, 4 H_2O,
. pour des pâtes à H.R. = 12 %, C-S-H ≈ 1,7 CaO, SiO_2, 2,1 H_2O.

D'autre part, des atomes Al, Fe ou S (provenant de sulfo-aluminates très proches) peuvent se substituer pour plus d'un 1/6 aux Si des C-S-H.

A partir de l'observation microscopique (cf. Cinquième Partie, Chap. II), les particules de C-S-H peuvent être classées en 4 types morphologiques (DIAMOND, [36]) :

• Type I : il se présente en feuillets très minces qui s'enroulent sur eux-mêmes en formant des tubes creux (MILLS, 1968) et rayonnent autour du grain de ciment.
Cette cristallisation aciculaire recouvre progressivement les grains anhydres et leur donne un aspect dit "en hérisson".
Cette morphologie fibreuse est surtout visible aux premiers âges de l'hydratation, il s'agit peut-être d'un film colloïdal de particules qui se serait enroulé lors du séchage préalable à l'observation de l'échantillon.
• Type II : il se présente sous forme alvéolaire ("nids d'abeilles").

Les types I et II cristallisent en début de prise dans l'espace disponible entre les grains anhydres.

• Type III : il apparaît souvent comme de petits disques ou des sphères (0,2 µm) assemblés pour former des particules plus massives sans forme particulière. On le trouve dans des pâtes matures.
• Type IV : il s'agit d'une structure particulièrement dense et amorphe.

Les types III et IV seraient plutôt des hydrates tardifs qui occuperaient la place des grains anhydres d'origine ; ils sont appelés pour cela hydrates internes. (Il n'y aurait pas de variation du rapport C/S entre hydrates externes et internes).

En raison de la similitude de la structure du gel C-S-H avec les tobermorites minérales naturelles, notamment lorsque E/C est "insuffisant" (structures lamellaires dont les trois pics de diffraction des rayons X sont localisés identiquement, excepté que le gel C-S-H soit peu cristallisé), BRUNAUER a appelé les C-S-H "gel de tobermorite". D'autres ont pensé que les C-S-H ressemblaient plutôt à la jennite minérale (structure lamellaire, elle aussi) ou encore que la structure des C-S-H était plus proche d'un assemblage de celles de ces deux minéraux (GRUDEMO, TAYLOR [25], [22], [159]), [53].

D'un point de vue morphologique, le gel C-S-H serait formé de particules fines (100 à 200 Å de diamètre) de grande surface interne. Une particule élémentaire de C-S-H serait un cristallite de forme lamellaire, la lamelle étant elle-même composée de 2 ou 3 feuillets très minces (KANTRO & al., 1962), (cf. fig. 13).
Les particules seraient liées entre elles par des forces superficielles ou parfois par des liaisons ioniques covalentes rigides dans le cas de particules adjacentes (les avis dépendent des auteurs). Ces contacts solide/solide se formeraient au cours du séchage, mais seraient détruits lors de l'humidification (ce qui expliquerait que les résistances mécaniques d'un matériau humide soient plus faibles que celles d'un matériau sec, cf. Troisième Partie, Chap. I).

Il est très difficile de connaître la structure exacte du gel C-S-H dans la pcd (faible cristallinité d'où inaccessibilité des cristaux par les méthodes usuelles d'analyse telles que la diffractométrie des rayons X, multiplicité des morphologies apparentes, altérations dues à la méthode d'analyse, etc...).
Il n'y a donc pas vraiment, à l'heure actuelle, de consensus au sujet de cette structure.

Puisque la structure des C-S-H présents dans la pcd n'est pas complètement élucidée, de nombreux modèles, bâtis sur les connaissances dont on dispose, en particulier sur des constatations expérimentales indirectes, ont donc été proposés pour la structure du gel C-S-H (modèles de POWERS & BROWNYARD en 1948 [166], WITTMANN en 1968, FELDMAN & SEREDA en 1970, DAIMON & al. en 1977 et TAYLOR en 1986, cf. Troisième Partie, Chap. I).
Les figures 13 et 14 représentent les principaux modèles actuellement acceptés (d'après OBERHOLSTER, [12] et BEAUDOIN & BROWN, [22], respectivement).

Le comportement macroscopique du matériau est ainsi expliqué à partir d'un aspect physico-chimique ou mécanique particulier du modèle considéré, comme nous le verrons par exemple pour le retrait hygrométrique (cf. Troisième Partie, Chap. I).
Le modèle structural le plus récent est celui proposé par TAYLOR (1986) et inspiré par FELDMAN où l'auteur considère que le gel C-S-H est une structure lamellaire, composée de jennite et de tobermorite, cf. fig. 14).

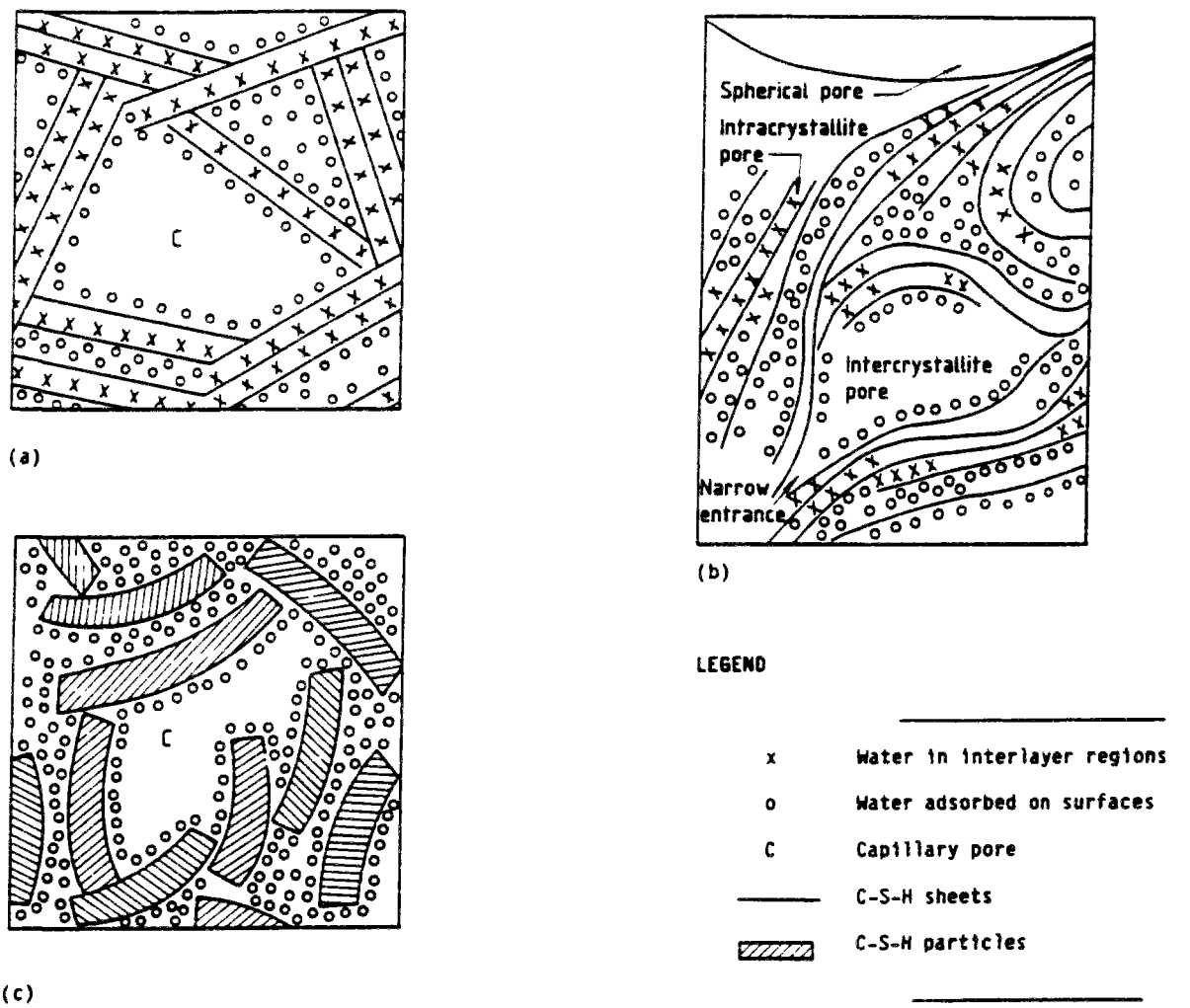


fig. 13 : Représentation schématique de trois modèles de gel C-S-H, d'après OBERHOLSTER ([12], [3]) :
a) modèle de POWERS & BRUNAUER (1968) ;
b) modèle de FELDMAN & SEREDA (1968), successivement modifié par DAIMON & al. (1977) et RAHMAN (1984) ;
c) modèle de WITTMANN (modèle de Munich, 1976).

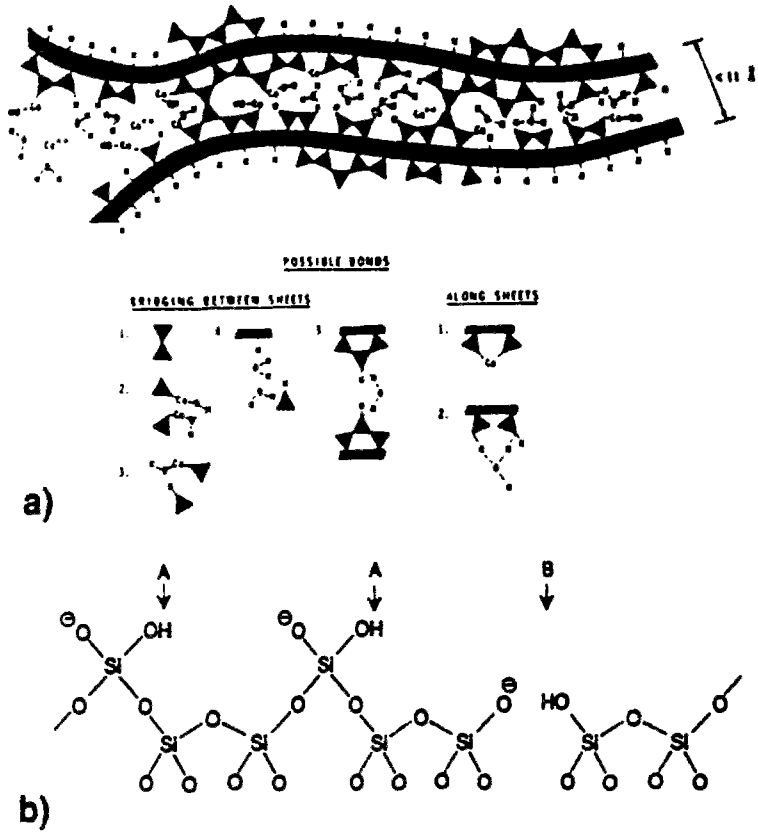


fig. 14 : a) Représentation de la structure du gel C-S-H d'après FELDMAN (1981), illustrant les liaisons entre et le long des particules, ainsi que la polymérisation des chaînes de silicates ;
b) Représentation de la structure du gel C-S-H d'après TAYLOR (1986).
Chaîne de silicates du type présent dans la jennite et la tobermorite (épaisseur 1,4 nm) montrant les positions probables des atomes H (notés A) et les modifications suggérées (en B) par l'omission d'un pont tétraédrique.

II.2 - La portlandite $Ca(OH)_2$

La portlandite $Ca(OH)_2$ est la seule phase solide, dans la pcd, qui soit présente sous une forme relativement pure, avec juste de petites quantités d'ions étrangers.

Elle cristallise en plaquettes hexagonales, parfois massives, empilées entre les grains de ciment partiellement hydratés (cf. Cinquième Partie, Chap. II).
On trouve une forte concentration de cristaux de $Ca(OH)_2$ bien orientés sous forme de couche dans "l'auréole de transition" (cf. § IV), ou en bordure des bulles d'air (cf. Cinquième Partie, Chap. II).
En raison de la grande taille des cristaux, $Ca(OH)_2$ a une faible surface spécifique, et les forces de liaison avec ces cristaux sont faibles.

La portlandite peut aussi se trouver à l'état amorphe lorsqu'elle ne trouve pas assez d'espace pour cristalliser.

II.3 - Les Aluminates de Calcium Hydratés

Les aluminates C_4AH_{13} et C_2AH_8 se présentent sous forme de cristaux lamellaires (plaquettes) hexagonaux et C_3AH_6 cristallise en cristaux cubiques.
Ce dernier est le plus stable. Dans la pcd ancienne (5 - 10 ans), on trouve presque exclusivement du C_3AH_6 et pas du tout de C_2AH_8.

II.4 - La géhlénite hydratée C_2ASH_8

La géhlénite hydratée (C_2ASH_8) se présente sous forme de cristaux lamellaires hexagonaux.

II.5 - Les Sulfo-Aluminates de Calcium Hydratés

L'ettringite (C_3A, 3 C $\bar{S}$, H_{32}) cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale, souvent rayonnantes ("oursins") autour des grains de ciment anhydres. Dans une pâte de ciment âgée, ces aiguilles se retrouvent parsemées dans les fibres de C-S-H (DIAMOND, 1993).
Le nombre de molécules H_2O de la formule de l'ettringite est mal connu, il peut être 30, 31 ou 32 H_2O suivant la température et la pression partielle de vapeur d'eau du milieu.

Le monosulfo-aluminate de calcium hydraté (C_3A, C $\bar{S}$, H_{12}) cristallise en plaquettes hexagonales (en formant souvent des rosaces). Ces cristaux se retrouvent eux aussi parsemés dans les fibres de C-S-H.

III - CARACTÉRISTIQUES TEXTURALES DE LA PCD ET DU BETON DURCI

La pcd et le béton durci, objets de notre étude, sont des matériaux poreux.

Il est deux paramètres accessibles à la mesure qui sont essentiels dans la caractérisation de la texture d'un matériau poreux. Il s'agit de la porosité (porosité volumique totale et distribution des tailles de pores) et de la surface spécifique.

III.1 - Porosité volumique totale

La **porosité volumique totale (n)** d'un matériau est définie (en %) par :

$$n = \frac{V_p}{V_t} \times 100$$

avec $V_t = V_p + V_s$

où V_t : volume total d'un échantillon de matériau,
V_p : volume poreux de l'échantillon,
V_s : volume solide de l'échantillon.

Les propriétés d'un matériau (résistances mécaniques, durabilité, ...) sont fortement influencées par ce paramètre, en particulier à cause de l'interaction surface minérale/phase liquide interstitielle susceptible d'être présente dans les pores (cf. § V).

La porosité volumique totale d'un béton durci ordinaire peut être supérieure à 10 %, de ce fait le matériau a une certaine perméabilité aux gaz et aux liquides.

La valeur que l'on obtient sur un béton durci résulte de la porosité de la matrice pcd, de celle des granulats et de celle de la zone de transition entre ces deux constituants.

Bien que certains granulats calcaires aient une porosité élevée, la porosité volumique totale des granulats utilisés dans les bétons reste comprise entre 1 et 5 %, [12]. C'est ce qu'illustrent les résultats des essais que nous avons réalisés avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. sur des gravillons de différente nature (cf. tableau 3).

Nous avons en particulier déterminé la porosité des gravillons utilisés lors de la confection des bétons destinés à notre étude expérimentale.
Pour la Série n° 1 (Microgranite du Pont de Colonne) et la Série n° 2 (Calcaire du Boulonnais), la porosité volumique totale mesurée est respectivement 1,25 % et 1,71 %.

Cette porosité est par conséquent habituellement considérée comme négligeable par rapport à celle de la pcd (pour une pcd de rapport E/C = 0,5, n est comprise entre 25 et 30 %), [42].

Nature et Origine	densité apparente (en $g.cm^{-3}$)	n (en %)
Microgranite du Pont de Colonne	2,68	1,25
Calcaire noir très dur (164 MPa)	2,71	1,28
Granite concassé	2,63	1,30
Calcaire du Boulonnais	2,68	1,71
Calcaire (carrière Arlaud)	2,57	3,68
Silico-calcaire de Seine (Val de Rueil)	2,52	4,03
Graves de mer (silice avec gangue calcaire et coquillages, Dieppe)	2,43	4,42

tableau 3 : Mesure de la porosité volumique totale de différents granulats, effectuée au porosimètre à mercure *Carlo ERBA "Porosimeter 2000 WS"* de la division B.C.O.A. du L.C.P.C..

Nous traiterons de la porosité de la zone interfaciale entre pâte et granulat, au § IV.

III.2 - Distribution des tailles de pores

(DAIMON & al., 1977, MINDESS & YOUNG, 1981, JENNINGS, 1988 et [10], [12], [22], [37], [82])

Nous avons vu que lors de l'hydratation du ciment, différents hydrates, que ce soit des cristaux bien formés ou les composés à structure colloïdale de la phase C-S-H, se formaient et se développaient dans les espaces situés entre les grains de ciment anhydre initiaux.
Il résulte de ce mode de remplissage des vides originels, que le réseau poreux de la pcd ou du béton durci est très complexe et "tortueux".
Nous pouvons donc décrire les pores présents dans le matériau durci comme ayant une géométrie complexe et des dimensions très variables.

D'autre part, le gel C-S-H formé étant lui aussi une structure poreuse, mais à une échelle inférieure à celle des vides initiaux, une caractéristique très importante de cet espace poreux va être l'étendue de la distribution en tailles, allant de quelques Angströms à la dizaine de micromètres, [37].

Ainsi, la distribution poreuse d'une pcd va présenter d'une part, des pores inter-grains résiduels que l'on a coutume d'appeler "capillaires" et d'autre part, une porosité relative aux hydrates (en particulier au gel C-S-H).

Toutefois, l'interprétation des courbes de répartitions poreuses, obtenues par différentes techniques d'investigation, et par conséquent la classification des pores présents dans la pcd, demeure un domaine de beaucoup de controverses et de confusion.

Aussi, tenterons nous, au cours de l'analyse de nos résultats expérimentaux, d'identifier plus clairement les différentes gammes de tailles de pores présents dans le matériau (cf. Cinquième Partie, Chap. II et III).

III.2.1 - Les pores "capillaires"

Comme nous allons le voir dans l'analyse de nos résultats expérimentaux (Cinquième Partie, Chap. II), ces pores "capillaires", détectables par porosimétrie au mercure sur des matériaux à fort E/C, sont des "vestiges" des espaces intergranulaires de la pâte fraîche.
Leur volume décroît au cours de l'hydratation, pour un rapport E/C donné.
Leurs dimensions et leur volume, à âge donné, diminuent avec le rapport E/C, et le pic correspondant, sur la distribution poreuse, va jusqu'à disparaître pour des valeurs suffisamment basses de ce rapport.

III.2.2 - Les pores relatifs aux hydrates

La porosité relative aux hydrates serait caractérisée par des vides plus petits, pratiquement pas affectés par le rapport E/C et qui seraient donc une caractéristique intrinsèque des hydrates formés.
Dans cette catégorie de pores, sont à classer les pores du gel C-S-H de certaines modélisations (DAIMON & al., 1977) souvent citées dans la littérature :

- les pores inter-cristallites (espaces inter-lamellaires) situés entre les particules de gel. On attribue à cette classe de pores le pic situé aux environs de $r_p = 18$ Å, visible sur la courbe de distribution des tailles de pores, obtenue à partir d'expériences d'adsorption gazeuse (cf. Cinquième Partie, Chap. II et III).
- les pores intra-cristallites (espaces inter-feuillets).
  Dans ce dernier cas, il s'agit d'espaces extrêmement petits de quelques Angströms de largeur, situés à l'intérieur même des particules de gel.

La frontière entre ces pores extrêmement fins, inter- et intra-cristallites, entre et à l'intérieur des particules de gel C-S-H, n'a toutefois jamais été bien établie.

D'après le modèle de POWERS & BROWNYARD, la porosité intrinsèque du gel C-S-H serait d'environ 28 %, indépendamment du rapport E/C et du degré d'hydratation ([12], [22], [166]).

Pour la description de l'espace poral du béton, il convient d'ajouter :

- les vides dus aux inclusions d'air que l'on peut détecter par exemple par microscopie dans les pcd, les mortiers et les bétons (air occlus pendant le malaxage ou air entraîné par les adjuvants), qui sont des cavités sphériques (d'un rayon r_p allant de 1 à 50 µm) remplies d'air et qui, comme nous le verrons plus loin, sont de peu d'importance au regard des transferts hydriques (ces vides ne peuvent pas se saturer d'eau).
  Il est à noter qu'il n'y a aucune différence morphologique décelable entre bulles d'air occlus ou d'air entraîné.

- les fissures (de dimensions 100 µm, pour DAÏAN, 1991, mais pouvant être plus larges et mesurer jusqu'à quelques mm).

En fait, l'extrême division des produits d'hydratation de la pâte de ciment et leur forte porosité (C-S-H), fait que la taille des pores se trouve essentiellement dans le domaine des mésopores et des micropores et que la surface interne du matériau est très élevée.

III.3 - Surface spécifique

La **surface spécifique (S_S)** d'un matériau poreux comprend la surface géométrique externe ainsi que la surface interne développée par le solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse.
C'est un indicateur de la finesse de division du matériau.
Donc, compte tenu de ce qui a été dit précédemment, la surface spécifique de la pcd va être très élevée (la surface spécifique d'une pâte complètement hydratée, mesurée par adsorption d'eau, est supérieure à 100 $m^2 . g^{-1}$, cf. Cinquième Partie, Chap. III). Au moins 80 % de cette surface est due aux C-S-H.

La surface spécifique est une donnée essentielle des matériaux poreux dans la mesure où elle y conditionne les phénomènes d'adsorption (d'eau en particulier), (cf. Première et Troisième Parties).

III.4 - Topologie fractale

([97], [119], [137], [160])

La pcd est un matériau très finement divisé et la surface des pores présente un caractère très irrégulier et très rugueux.
Pour caractériser ce type de surface, le concept de géométrie fractale se révèle être tout à fait intéressant.

Un objet fractal est une forme géométrique irrégulière qui est identique à elle-même (concept d'auto-similarité) sur au moins une gamme d'échelles (domaine de fractalité). Un tel objet possède une extra-dimension au-dessus de sa dimension euclidienne. Cette extra-dimension, appelée dimension fractale, permet de quantifier le degré d'irrégularité de cette forme géométrique.
Notons que pour un matériau divisé, qui possède un espace rempli de matière, un espace poreux et une interface, ces trois domaines peuvent en fait avoir leur propre comportement fractal, caractérisé par une dimension fractale de masse, de pore ou de surface. Cependant, nous ne considèrerons ici que le caractère fractal de surface.

D'après WINSLOW, la surface poreuse de la pcd a un caractère fractal sur au moins la gamme 15-700 Å (domaine sur lequel ont été effectuées ses mesures).
La dimension de surface fractale (D) mesurée dans ce cas par diffusion des rayons X aux petits angles (S.A.X.S.) est très élevée : pour un rapport E/C de 0,6 ; 0,4 et 0,3 , on trouve respectivement pour D les valeurs 2,95 ; 3,03 et 3,09 (WINSLOW, [97]). Ceci traduit un arrangement très rugueux et irrégulier de la structure de cette surface interne et que le degré d'irrégularité dépend du rapport E/C : lorsque E/C décroît, la surface de la pcd est de plus en plus irrégulière.
La dimension de surface fractale (D) varie entre 2,5 et 2,9 environ, au cours de l'hydratation, elle est aussi fonction des conditions de cure du matériau.
Dans la référence [137], NIKLASSON a mesuré pour des pâtes, à partir de résultats de sorption d'eau et d'azote, des dimensions de surface fractale (D) comprises entre 2,2 et 2,6, suivant la formulation et le prétraitement.

Nous reviendrons sur ce concept de géométrie fractale dans le cadre de l'analyse de nos résultats expérimentaux (cf. Cinquième Partie, Chap. III).

Les différentes techniques d'investigation de la texture des pcd et des bétons durcis seront abordées dans la Quatrième Partie de ce mémoire (Chap. I).

IV - L'INTERFACE PÂTE/GRANULAT OU "AUREOLE DE TRANSITION " DU BETON DURCI

([40], [41], [42], [49], [50], [54])

La liaison qui s'établit au cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et les matériaux qu'elle enrobe, dépend de la nature des deux phases en présence, de la concentration en ciment de la pâte et des conditions de conservation.

On observe ainsi dans le béton durci, autour des granulats, une zone de pâte hydratée particulière : "l'auréole de transition".

L'épaisseur de cette zone augmente avec la grosseur du granulat et avec le rapport E/C, mais reste dans tous les cas inférieure à 50 µm.

IV.1 - Cas des granulats très peu poreux

"L'auréole de transition", avec les granulats très peu poreux, se caractérise par :

- une première couche, au contact, très compacte et de texture très fine, intimement liée au granulat par des liaisons de type physique et peut-être de type chimique à la suite d'une dissolution superficielle du granulat (sauf pour les matériaux micacés avec lesquels aucune liaison ne s'établit).

- une deuxième couche, caractérisée par :
  - une porosité plus grande (taille des pores : 1,5 à 3 µm),
  - des produits d'hydratation mieux cristallisés et orientés,
  - moins de grains de ciment anhydres

  par rapport à la matrice pâte de ciment.
  Le dépôt d'hydrates, sur la surface lisse d'un granulat siliceux, est composé d'une couche de $Ca(OH)_2$ d'épaisseur 10 à 20 µm (fines plaquettes hexagonales empilées et orientées perpendiculairement à l'interface), de fibres de C-S-H et éventuellement de sulfo-aluminates de calcium (cf. Cinquième Partie, Chap. II).
  Ce dépôt est faiblement lié au granulat et s'en détache facilement.

La liaison entre pâte et granulat se fait donc par l'intermédiaire d'une zone de plus faible cohésion et par conséquent de moindre résistance mécanique que la matrice (présence de cristaux de grandes dimensions facilement clivables et zone de forte porosité).
Cette zone constitue le point faible des bétons soumis à des actions mécaniques : les ruptures se produisent préférentiellement à ce niveau.
A titre d'exemple, les fissures contournent les granulats siliceux et passent au travers de la matrice ciment.

Sur le plan de la durabilité, la porosité de cette zone, ainsi que la fissuration que le retrait peut y induire préférentiellement, en font le réseau de cheminement privilégié des agents agressifs.

Toutes ces caractéristiques ont été attribuées à un excès local d'eau : un film liquide s'adsorbe au moment du gâchage sur la surface du granulat. Ce film d'eau devient alors un lieu privilégié de précipitation (car faible potentiel, nombreux défauts de structure et surface rugueuse) pour les ions dissous du ciment qui diffusent dans l'eau.

La liaison pâte/granulat a été trouvée meilleure avec des granulats concassés qu'avec des granulats roulés, [42].

IV.2 - Cas des granulats très poreux

L'auréole existe aussi avec les granulats très poreux, mais on n'observe ni zone de moindre cohésion, ni orientation préférentielle des cristaux.
Ainsi, avec des granulats calcaires, la formation d'hydrates de monocarbo-aluminates de calcium, à l'interface pâte/granulat, engendre une résistance élevée et une perméabilité faible, malgré la porosité des granulats.
Par contre, si le granulat contient des constituants solubles dans l'eau et nuisibles à l'hydratation du ciment, la diffusion dans la pâte des ions correspondants peut retarder l'hydratation, voire même l'arrêter.

V - L'EAU DANS LA PCD ET LE BETON DURCI

Les "vides" présents dans la matrice solide de la pcd sont plus ou moins remplis d'eau.
Comme nous le verrons dans les chapitres suivants (en particulier, ceux de la Troisième Partie), cet état hydrique dépend essentiellement du degré d'hydratation du matériau, de l'humidité relative régnant dans le réseau poreux (caractère hygroscopique du matériau) et de la taille des pores considérés.

L'eau présente dans la pcd (eau de gâchage résiduelle après hydratation des grains de ciment et humidité provenant du milieu ambiant) est un constituant à part entière de la microstructure.
En effet, l'eau adsorbée des micropores du gel, par exemple, de par sa structuration et grâce aux forces qui la lient au solide (dues aux liaisons Hydrogène) participe avec lui à la cohésion et la résistance mécanique du matériau.
Il en est de même pour l'eau capillaire, si bien liée au solide par les forces de tension superficielle, que ses mouvements entraînent des déformations de la matrice (retrait ou gonflement).

L'eau va donc jouer un rôle essentiel dans le comportement du matériau durci, non seulement sur le plan mécanique (résistance, retrait de dessiccation et fissuration induite dus à l'évaporation de l'eau des pores, fluage, ...), mais aussi sur celui de la durabilité, par l'intermédiaire de paramètres tels que la perméabilité aux liquides ou aux gaz.

En effet, la plupart des processus chimiques et physiques de dégradation des structures en béton armé nécessitent de l'eau sous une forme ou une autre, [63].

Ainsi, l'eau peut être le vecteur d'agents agressifs provenant de l'extérieur ou internes au matériau, transitant par le réseau poreux ou le réseau de fissuration et diffusant à travers la matrice poreuse :

- ions sulfates ou ions alcalins (réaction sulfatique ou alcali-silice respectivement, qui entraîne la formation d'ettringite secondaire ou d'un "gel" silico-calco-potassique respectivement, produits potentiellement expansifs ; il s'ensuit des gonflements du béton, puis des dégradations),
- ions chlorures (abaissement du pH de la solution interstitielle, d'où dépassivation des armatures puis corrosion ; il en résulte un éclatement des parements),
- ions carbonates issus du CO_2 de l'atmosphère dissous et entrant en réaction avec le milieu basique du béton, ce qui provoque une carbonatation de la pcd avec en particulier les mêmes conséquences que dans le cas des chlorures.

L'eau est aussi responsable des problèmes occasionnés par les cycles de gel-dégel, amplifiés par l'action des sels de déverglaçage (formation de lentilles de glace par cryosuccion, ce qui provoque des gonflements, d'où un éclatement du béton, puis un écaillage des parements).

On peut aussi évoquer le paramètre esthétique : les parements sont susceptibles d'être altérés par des microorganismes qui se développent en présence d'humidité (ce qui conduit à des tâches de moisissures et à des gonflements).

Tous ces phénomènes sont régis par les coefficients de transfert hydrique (cf. Troisième Partie, Chap. III), qui sont fonction de la microstructure du matériau.

V.1 - Etats de l'eau dans la pcd

L'eau coexistant avec la matrice solide a fait l'objet de nombreuses classifications, les unes sur la base de considérations structurales, les autres sur celle de considérations énergétiques, [2].

Nous adopterons, dans cette étude, une classification simple, basée sur celle de SIERRA ([19], [20]) :

- eau libre,
- eau capillaire,
- eau adsorbée (sur la surface solide),
- eau chimiquement liée (dans les hydrates).

Mis à part l'eau chimiquement liée, les autres états sont fonction de la taille des vides dans lesquels l'eau se trouve.
L'état de l'eau est par conséquent lié à la difficulté que l'on aura à vider le pore en question.

V.1.1 - L'eau chimiquement liée

L'eau chimiquement liée est l'eau qui a été consommée au cours des réactions d'hydratation du ciment et qui est désormais combinée avec d'autres composants dans les hydrates.

On distingue :

- l'eau hydroxylique : ce sont des hydroxyles OH faisant partie de la structure des hydrates, liés chimiquement soit à des atomes Si, soit à des atomes Ca.

- l'eau moléculaire : de cristallisation, par exemple, [18].

V.1.2 - L'eau adsorbée

Il s'agit d'eau adsorbée en couches moléculaires sur la surface solide des pores, sous l'action des forces intermoléculaires de VAN DER WAALS (adsorption physique pure, décrite par exemple par la théorie B.E.T.) et des forces électrostatiques (liaisons Hydrogène, décrites par les théories polaires), (cf. Première Partie, Annexes I et II).
Cette eau adsorbée est donc soumise à des champs de forces superficielles émanant du solide.
Ces forces décroissent lorsqu'on s'éloigne de la paroi solide.
La distinction entre physi- et chimi-sorption n'est pas très nette, elle dépend de la grandeur des énergies de l'adsorption (cf. Première Partie, § I), ([7], [18]).

L'eau adsorbée comprend donc par exemple :

- l'eau liée par liaison hydrogène aux hydroxyles des hydrates, d'énergie intermédiaire entre celles de physi- et de chimi-sorption (environ 20 à 30 $kJ.mol^{-1}$).

- l'eau de solvatation des cations situés à la surface du solide, [18].

V.1.2.1 - Répartition de l'eau adsorbée dans l'unité structurale de C-S-H

La figure 16 illustre la répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H donnée par SIERRA. Le modèle retenu pour l'unité structurale est un modèle à 3 feuillets, (cf. fig. 15), [20].

L'auteur s'est appuyé sur un grand nombre de techniques expérimentales dans ses recherches : méthodes de spectroscopie moléculaire (spectrométrie I.R., R.M.N., méthode diélectrique de spectroscopie d'absorption hertzienne) et méthodes d'analyse thermique.

L'eau adsorbée sur le gel C-S-H serait liée par l'intermédiaire de liaisons Hydrogène aux hydroxyles des hydrates situés sur les faces internes et externes des feuillets :

- l'eau externe (ou interlamellaire) est adsorbée sur la surface externe des particules (lamelles).

Il s'agit d'une eau simplement ou doublement liée, qui a une structuration résultant de liaisons Hydrogène.
La dimension des espaces inter-particulaires (inter-lamellaires) est inférieure à 20 Å.
L'épaisseur moyenne d'une couche d'H_2O adsorbée étant d'environ 3 Å, on peut dire que l'eau externe sera adsorbée sur 6 couches au maximum, [16], (cf. Cinquième Partie, Chap. III).

- l'eau inter-feuillet est fixée entre les feuillets des particules.
Chaque molécule étant triplement liée, l'eau y est rigidifiée comme de la glace.
Dans ces espaces extrêmement petits (quelques Angströms de largeur), on ne peut loger qu'une à deux molécules H_2O de front (POWERS, d'après [3] et [166]).
Il semblerait que seul un puissant séchage puisse déloger ces molécules d'eau qui seraient alors enlevées de manière irréversible ([10], [12], [36]).

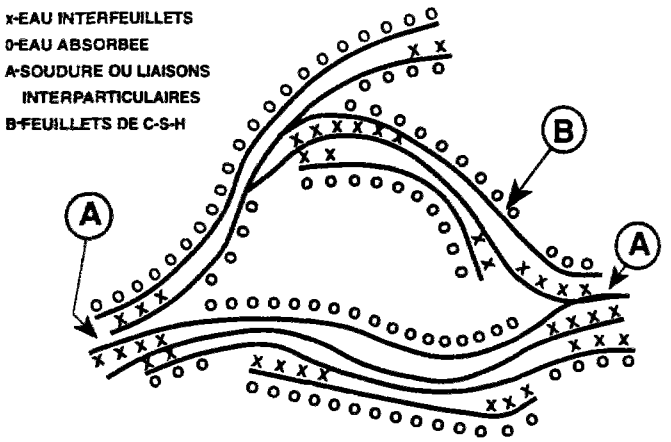


fig. 15 : Modèle de FELDMAN et SEREDA, revu par SIERRA, [20].

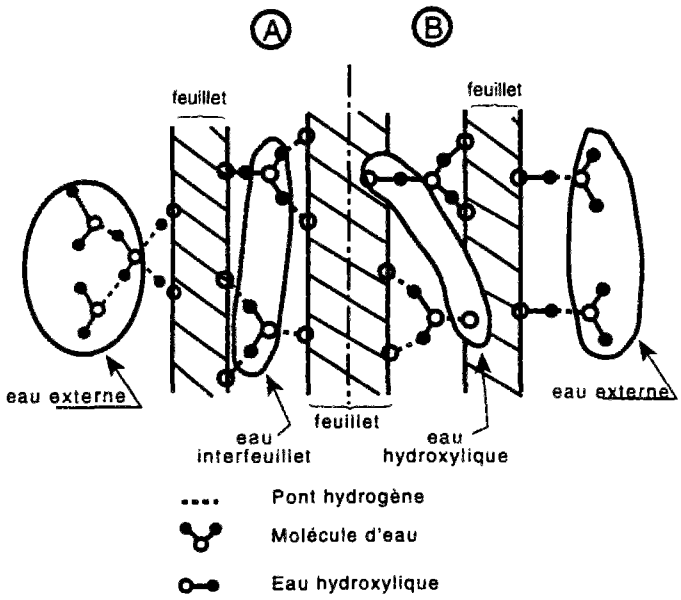


fig. 16 : Schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H (d'après SIERRA, [20]).
A et B sont deux exemples possibles, on n'a représenté que la moitié des figures A et B, symétriques par rapport à l'axe.

V.1.3 - L'eau capillaire

L'eau capillaire est constituée de la phase condensée remplissant (par condensation capillaire, appelée aussi condensation 3D, cf. Troisième Partie) le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et séparée de la phase gazeuse par des ménisques.
Elle obéit donc aux lois de la capillarité (lois de JURIN, KELVIN-LAPLACE, ...).
(cf. Troisième Partie).

V.1.4 - L'eau libre

L'eau libre est constituée de la phase condensée qui n'est plus dans le champ d'influence des forces superficielles et qui est en équilibre avec la phase gazeuse par l'intermédiaire d'une interface plane.
Elle pourra être présente dans les gros pores (dans les zones suffisamment éloignées de la surface du solide).
Vu qu'elle représente en fait un cas particulier de l'eau capillaire, elle entrera, pour la suite de l'étude, dans cette dernière classe.

La distinction entre ces différentes classes n'est pas très bien définie et est parfois purement fictive. L'important est de savoir que l'état de l'eau peut être parfaitement décrit sur le plan thermodynamique par son potentiel (cf. Troisième Partie, Chap. II, § III) et qu'une excellente façon de l'appréhender expérimentalement est de tracer l'isotherme de sorption hydrique du matériau (cf. Troisième Partie, Chap. II, § III, Quatrième Partie, Chap. II et Cinquième Partie, Chap. III).

V.2 - Distinction entre eau "évaporable" et eau "non évaporable"

Nous venons de voir que l'eau était présente dans la pcd sous différents états. En général, du point de vue identification et dosage et en particulier, pour l'étude des isothermes de sorption et celle des transferts hydriques, qui constituent l'objectif de notre travail, il est souvent uniquement nécessaire de distinguer eau "évaporable" et eau "non évaporable".

D'après la littérature, l'eau "non évaporable" est définie conventionnellement comme l'eau qui reste dans le matériau après qu'il ait subi le procédé de dessiccation appelé "séchage D" (mise en équilibre à la tension de vapeur de la glace portée à - 79 °C), ([5], [21], [53], [67], [82]).

Dans ce cas, l'eau "non évaporable" comprend :

- l'eau adsorbée la plus liée,
- l'eau inter-feuillet,
- l'eau chimiquement liée.

Et l'eau évaporable comprend donc :

- l'eau capillaire,
- l'eau adsorbée la moins liée.

Le "séchage D" a le gros inconvénient d'être très long, il peut durer plusieurs semaines. Aussi, les expérimentateurs utilisent d'autres méthodes qui permettent de perdre des quantités d'eau qui ne sont que très légèrement plus faibles (de 0,2 à 0,3 %) que la teneur en eau "évaporable" précédemment définie. L'eau résiduelle peut alors être considérée comme étant l'eau "non évaporable" (exemple : séchage en étuve à T = 105 °C, [15], [19], [53], [81]). Nous verrons plus loin ce qu'il faut penser de ces types de séchage (cf. en particulier Quatrième Partie, Chap. I, § V).

La phase liquide présente dans l'espace poreux de la pcd (ou du béton durci) est donc constituée d'eau capillaire et d'eau adsorbée.

Comme nous allons le voir, cette phase liquide n'est pas de l'eau pure, mais contient de nombreux ions.

V.3 - Composition de la phase liquide interstitielle de la pcd et du béton durci

([61], [103], [104], [105], [106], [107], [109], [146])

L'analyse de la phase liquide de la pcd (pH, analyse chimique, concentrations ioniques, ...) peut être réalisée grâce à l'extraction mécanique de cette solution par pression d'un piston sur une éprouvette de matériau (méthode développée au C.E.R.I.L.H. puis au L.C.P.C. par ZELWER, [103], [104]), (cf. Cinquième Partie, Chap. I).

Cette solution dite interstitielle est rapidement saturée, au cours de l'hydratation, par tous les éléments solubles libérés, les équilibres de solubilité étant progressifs avec l'âge du matériau.
Au début de l'hydratation, la solution interstitielle contient essentiellement, dans l'ordre d'importance, Ca^{2+}, Na^+, K^+, aluminates, silicates et SO_4^{2-}.
Du fait que l'hydratation du C_3S en pâte pure donne naissance à une solution uniquement constituée d'ions Ca^{2+} et OH^-, on a longtemps considéré les solutions interstitielles des bétons comme essentiellement calciques, car C_3S est l'un des constituants principaux des CPA.
Or, la quasi totalité des alcalis présents initialement dans le ciment sont solubilisés sous forme de bases libres (potasse et soude).
De ce fait, la basicité de la phase liquide devient rapidement alcaline (les ions Ca^{2+} sont surtout présents aux premières heures de l'hydratation) et correspond quantitativement à l'excès des bases présentes (CaO, Na_2O, K_2O, ...) sur les acides présents (SiO_2, Al_2O_3, ...).
Les ions qui deviennent majoritaires dans la phase liquide avec l'avancée de l'hydratation, sont donc, dans l'ordre, Na^+, K^+, Ca^{2+}, OH^- et SO_4^{2-}, les autres étant présents en faible quantité.

De ce fait, la basicité de la solution est fonction de l'âge de la pcd. Le pH varie d'environ 12,4 au tout début de l'hydratation (solution saturée en Ca^{2+}), à 13,5 pour un matériau durci (solution alcaline).

La phase interstitielle n'est donc pas une solution saturée ou sursaturée de chaux.
La forte concentration en ions alcalins (Na^+ et K^+) qui donne un pH > 13, fait que $[Ca^{2+}]$ ne peut être que très faible (vu la valeur du produit de solubilité), ce qui provoque un recul notable de la solubilité de la chaux $Ca(OH)_2$ dès le début de la prise (la limite de la solubilité de la chaux est obtenue pour un pH d'environ 12,4). Cependant, la réaction d'hydratation provoque le passage d'ions Ca^{2+} en solution, ce qui alimente la cristallisation de la portlandite $Ca(OH)_2$.

Références Bibliographiques du Chapitre III :

[2], [3], [5], [6], [7], [10], [12], [13], [15], [16], [18], [19], [20], [21], [22], [25], [36], [37], [40], [41], [42], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [61], [63], [67], [68], [79], [81], [82], [97], [103], [104], [105], [106], [107], [109], [119], [132], [137], [146], [159], [160], [161], [166].

CHAPITRE IV

Les Bétons à Hautes et Très Hautes Performances

I - INTRODUCTION

Les bétons à hautes performances font désormais partie de la panoplie des matériaux à disposition des constructeurs.
Ils sont déjà intégrés, au moins partiellement, dans la réglementation française : les règles BAEL 91 et BPEL 91 voient en effet leur domaine d'application étendu aux bétons B60 (f_{c28} = 60 MPa).

Si l'on classe, de manière indicative, les bétons suivant leur f_{c28}, ces bétons spéciaux entrent dans la classification suivante :

B.O.	: bétons ordinaires	: $20 \leq f_{c28} \leq 50$ MPa
B.H.P.	: bétons à hautes performances	: $50 \leq f_{c28} \leq 80$ MPa
B.T.H.P.	: bétons à très hautes performances	: $80 \leq f_{c28} \leq 150$ MPa

(Les B25 sont utilisés dans le bâtiment et les B30 et B35 sont très employés dans le génie civil).

Ces différentes classes correspondent à des formulations spécifiques.
Ainsi, les B.H.P. et les B.T.H.P. sont des formulations à faible rapport E/C qui font intervenir des adjuvants ayant pour fonction principale la réduction des besoins en eau : les fluidifiants (appelés aussi superplastifiants), et les B.T.H.P. font intervenir, en plus, un ajout minéral de classe granulométrique non représentée dans un béton classique : les ultrafines, qui sont le plus généralement des fumées de silice (fs).

Les B.H.P. et les B.T.H.P. se caractérisent par un ensemble de propriétés physiques et mécaniques qui en font des matériaux nouveaux.
Ces propriétés sont en fait toutes dues à la porosité très réduite de ces bétons : résistance à la compression plus élevée et acquise plus rapidement, faible perméabilité aux gaz et aux liquides, résistance aux agents agressifs extérieurs, amélioration de la résistance aux cycles de gel-dégel, etc ....
Les diverses propriétés physiques des B.H.P. et B.T.H.P. semblent concourir à leur conférer une durabilité accrue, en plus des nouvelles possibilités offertes pour les structures.

II - LE RAPPORT E/C

Le rapport E/C est compris, pour les B.H.P., entre 0,35 et 0,40 et, pour les B.T.H.P., entre 0,20 et 0,35.

Nous verrons, dans le cadre de l'analyse de nos résultats expérimentaux (cf. Cinquième Partie), les conséquences de cette faible quantité d'eau initiale sur la microstructure et le comportement hydrique de ces matériaux (notamment sur leur hydratation, leur autodessiccation, leur structure poreuse et leur séchage).

III - LES FLUIDIFIANTS

La quantité d'eau à introduire dans la formulation d'un béton peut être réduite (sans perturber la maniabilité du béton) par l'utilisation d'un fluidifiant.

Les fluidifiants sont des composés organiques de synthèse (copolymère formaldéhyde-naphtalène sulfonate ou formaldéhyde-mélamine sulfonate) aux propriétés dispersantes (cf. fig. 17).

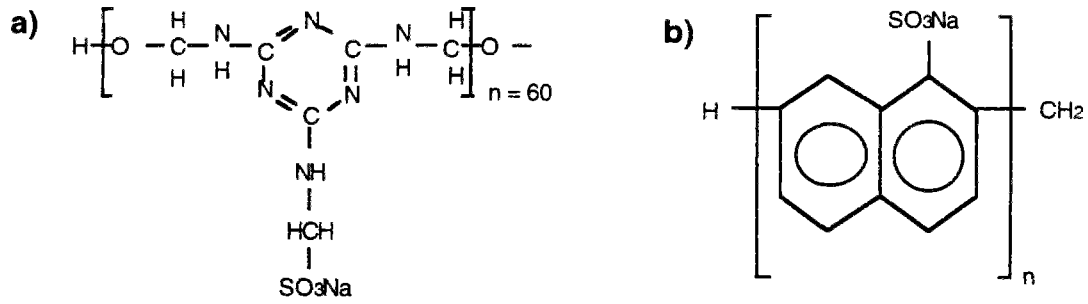


fig. 17 : Représentation schématique des deux principales molécules de fluidifiant commercialisé de nos jours :
a) copolymère formaldéhyde-mélamine sulfonate,
b) copolymère formaldéhyde-naphtalène sulfonate, [99].

Ces macromolécules, généralement de charge négative, s'adsorbent sur les particules de ciment pour lesquelles elles ont une grande affinité.
Elles vont de ce fait diminuer les forces d'attraction des particules solides entre elles ou créer des forces de répulsion :
- répulsion due à l'encombrement stérique des molécules,
- répulsion due aux forces électrostatiques (charge négative élevée de la surface),
- diminution de l'énergie superficielle du minéral (grâce à l'adsorption),
- diminution des forces de VAN DER WAALS (plus grande distance intermoléculaire).

On diminue ainsi la tendance naturelle à la floculation des grains de ciment ; on peut alors obtenir une dispersion homogène des particules solides dans la phase liquide (cf. fig. 18).

Le fluidifiant diminue donc le seuil de cisaillement du mélange frais et améliore de ce fait l'ouvrabilité (mais la viscosité peut être augmentée). Cependant, la durée de fluidification est limitée à 30 ou 90 minutes dans les meilleurs cas.

Il semblerait que les molécules de fluidifiant s'adsorbent préférentiellement sur C_3S et C_2S et contrôlent ainsi l'hydratation.
L'augmentation de la surface de mouillage (engendrée par la dispersion des particules de ciment) facilite l'hydratation.
D'autre part, le matériau polyphasé s'opposerait au ressuage de l'eau de gâchage, mais ceci est surtout vérifié en présence de fs, [42].

Pendant 20 heures, il y a dispersion des particules de ciment, puis, une coagulation très rapide de ces particules se produit et l'hydratation démarre : le fluidifiant retarde mais n'empêche pas la prise (VERNET, 1994).

Le fluidifiant (cas des mélamines) serait aussi consommé chimiquement en s'adsorbant et s'associerait ainsi avec les composants minéraux (effet de surface et de volume), (VERNET, 1994).

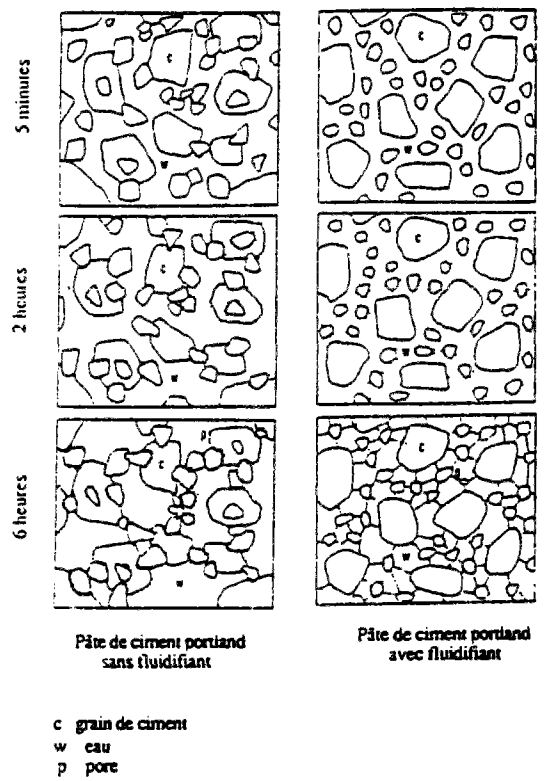


fig. 18 : "Défloculation" des grains de ciment par l'utilisation d'un fluidifiant, (UCHIKAWA, d'après [99]).

Lorsqu'on ajoute une fs à la formulation du matériau (cf. § IV), le fluidifiant a une action similaire vis à vis des grains de fs.
En effet, sans fluidifiant, des ions Ca^{2+}, présents dans la solution interstitielle, s'adsorbent sur les particules de silice ionisées en surface en SiO^- par l'attaque basique de la solution interstitielle (cf. § IV), provoquant une coagulation rapide des grains de fs.
Lorsqu'on ajoute un fluidifiant (naphtalène sulfonate), cet anion organique s'adsorbe à son tour sur les Ca^{2+} déjà adsorbés, provoquant une répulsion, d'où une dispersion des particules de fs, évitant la "rigidification" (cf. fig. 19).
Il est donc souhaitable de doser le fluidifiant de façon à "défloculer" à la fois ciment et fs.

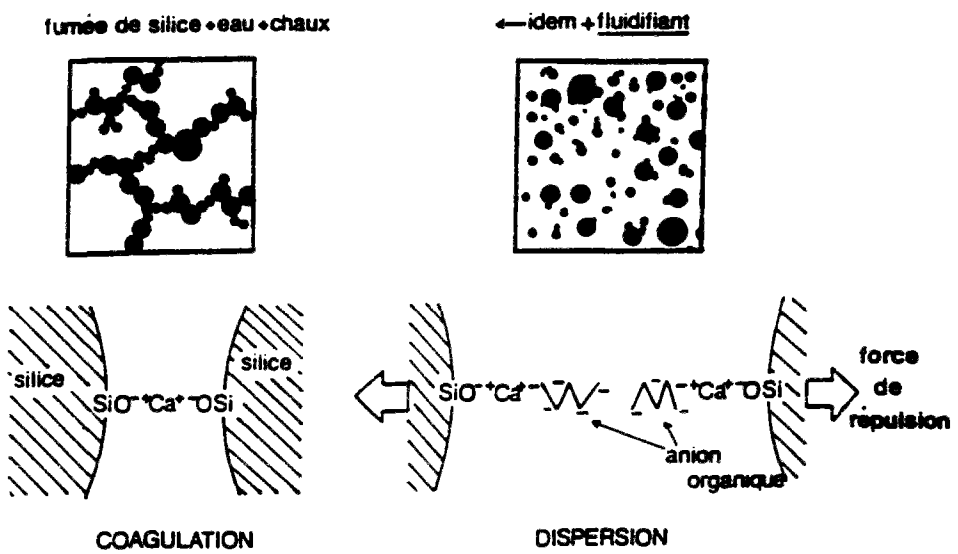


fig. 19 : "Défloculation" des grains de fs par l'utilisation d'un fluidifiant, [131].

IV - LES FUMEES DE SILICE

L'ajout d'une fumée de silice à la formulation d'un béton permet d'atteindre des résistances très élevées.
L'optimum se situe entre 7 et 15 % de la masse de ciment (pour des quantités supérieures, 40 % par exemple, le béton devient fragile et des particules de silice restent non hydratées).

Les fumées de silice, sous-produit de la fabrication industrielle du ferro-silicium, contiennent de 85 à 98 % de SiO_2 en masse. Des oxydes métalliques et des alcalis complètent la composition (cf. *Analyse chimique de la fs utilisée dans la formulation des matériaux de notre étude expérimentale*, en Annexe X).

Cette silice ultra-fine a une double action, physique (rôle de filler) et chimique (rôle de pouzzolane) :

- rôle physique de filler, par sa granulométrie (appelé aussi effet granulaire) :
La fumée de silice se présente sous forme de microsphères de silice amorphe (densité environ 2,2 ; $S_S = 20\ m^2.\ g^{-1}$; $0,1 < \varnothing_{moy.} < 0,5\ \mu m$) qui, lorsqu'elles sont bien dispersées, vont s'empiler dans les espaces interstitiels restés vides entre les grains de ciment de diamètre 100 fois plus grand (taille de 30 à 100 µm).
Ceci améliore les propriétés rhéologiques du mélange frais (matériau plus fluide, pratiquement pas de ségrégation, ni de ressuage) et permet ensuite l'obtention d'une pâte plus dense et de très forte compacité.
Cette action rend hautement résistante la matrice béton dans son ensemble et, au niveau local, améliore notablement l'adhérence pâte/granulat (ce qui est très intéressant en particulier pour la prévention contre le risque alcali-granulat).

- rôle chimique (activité pouzzolanique) :
Les fs réagissent avec $Ca(OH)_2$ libérée au cours de l'hydratation du ciment pour former des C-S-H, selon la réaction pouzzolanique suivante :

S + CH -----> C-S-H

Les données concernant cette réaction sont limitées.
La présence d'une phase liquide est naturellement nécessaire pour assurer le transport des ions, mais il n'y aurait pas de consommation d'eau, ni par conséquent de contraction LE CHATELIER.
Cependant, les avis, basés sur des constatations expérimentales, diffèrent sur ce point suivant les auteurs, [136].

La réaction pouzzolanique avec la fs débute quelques jours (3 jours) après le commencement des réactions d'hydratation du ciment, [123], [132].

Dans certaines conditions, on peut aussi trouver comme produits de cette réaction :
- de la géhlénite hydratée C_2ASH_8,
- de l'ettringite et du monosulfo-aluminate de calcium hydraté.

La réaction pouzzolanique commence par l'attaque de la fs, finement divisée, par les ions OH^- dissous dans la solution interstitielle au cours de l'hydratation. Cette attaque provoque la dissolution de la silice SiO_2, pour donner des groupes silanol SiO^-.

Des ions Ca^{2+} et OH^-, présents dans la solution interstitielle, s'adsorbent chimiquement à la surface des groupes silanol, pour donner des silicates de calcium hydratés.
C'est ensuite le tour des ions Na^+ et K^+ de s'adsorber sur ces silanols chargés négativement, pour former des silicates riches en alcalis, [107].

La haute réactivité pouzzolanique des fs, sans commune mesure avec celle des cendres volantes (CV) de centrale thermique, provient de :

- une haute teneur en phase acide (silice + alumine) "réactive" (état amorphe), ce qui contribue à l'activité à long terme (≈ 90 % de SiO_2, contre 50 % pour les CV de houille) ;
- une grande surface spécifique (état très finement divisé du matériau : grains de 0,01 à 1 µm, contre quelques 10 µm pour les CV), pour l'activité à court terme.

En plus des deux rôles essentiels que nous venons de citer, les fs auraient un autre effet non négligeable :

- accélération des réactions d'hydratation du ciment :
Dans les premières heures qui suivent le gâchage, lorsque la fs existe seulement en tant que filler inerte chimiquement, on note une augmentation du taux d'hydratation (sensible seulement lorsque E/C est élevé).
Ceci est sans doute dû à une précipitation favorisée de produits d'hydratation du ciment sur les particules fines de fs qui constitueraient des sites de nucléation pour la cristallisation (MEHTA, 1989, [42], [107]), en particulier pour les cristaux de $Ca(OH)_2$, ce qui réduit la taille moyenne de ces cristaux (DETWILER & al., 1988, [49]).
Aux stades ultérieurs, il semble que l'hydratation soit plutôt retardée, dans des conditions normales d'alcalinité.

V - LA MICROSTRUCTURE DES B.T.H.P.

Lorsque l'on ajoute des fs à la formulation d'un béton, la réaction pouzzolanique contribue, par la formation d'une phase liante, au renforcement des propriétés mécaniques du matériau durci.
De la chaux est consommée et est remplacée par des C-S-H, ce qui va encore dans le sens d'une densification de la pâte : la portlandite sera plus finement distribuée dans la microstructure (cf. Cinquième Partie, Chap. II).

D'après certains auteurs, le gel C-S-H formé par réaction pouzzolanique à partir des fs serait de porosité plus fine que celui obtenu par hydratation du ciment Portland, et serait de structure amorphe, [42].
De plus, la concentration en ions Ca^{2+}, en présence de fs, est très inférieure à celle sans fs, aux premières heures de l'hydratation. Cela implique que les C-S-H formés en présence de fs ont un rapport C/S plus faible ainsi qu'une structure et une morphologie différentes (MASSAZZA, 1991 ; NONAT, 1994).

En outre, si l'on considère l'interface pâte/granulat, il semblerait qu'avec un dosage approprié en fumées de silice et sous des conditions de cure convenables, on améliore ses caractéristiques :
- absence de concentration de cristaux de grandes dimensions et ayant une orientation préférentielle,
- absence de concentration de fissures,
- meilleure cohésion et meilleure adhérence pâte/granulat.

On constate en effet que les surfaces de rupture des bétons T.H.P. sont transgranulaires, contrairement aux bétons classiques (ruptures intergranulaires).

L'évolution des concentrations en ions Na^+, K^+, Ca^{2+} et OH^- de la phase liquide est affectée par la présence de fs (cf. Cinquième Partie, Chap. I). On s'attend en effet à une diminution du pH et des concentrations ioniques par rapport aux pâtes pures, après l'initiation de la réaction pouzzolanique (adsorption sur fs). La concentration en ions OH^- est beaucoup affectée par la présence de fs : après un jour, elle diminue (interaction avec fs).
De même, l'effet du fluidifiant est très visible sur la composition de la phase liquide (cf. Cinquième Partie, Chap. I). Le fluidifiant (sulfonate) apporte des alcalis, en particulier des ions Na^+ et OH^- (il en est de même des fs, mais à un degré moindre), [104], [107].

Nous verrons, dans le cadre de l'analyse de nos résultats expérimentaux (cf. Cinquième Partie, Chap. II), que la microstructure de la pcd des B.T.H.P. est plus homogène, apparemment plus amorphe et plus dense qu'une pcd conventionnelle, grâce au faible rapport E/C de ce type de formulation (rendu possible par l'utilisation d'un fluidifiant et l'effet granulaire des fs) et à la réaction pouzzolanique (portlandite en moindre quantité et cristaux plus fins et disséminés).

Références Bibliographiques du Chapitre IV :

[36], [42], [49], [72], [99], [100], [103], [104], [107], [111], [112], [114], [115], [116], [123], [131], [132], [136], [144].

TROISIEME PARTIE

Présentation du Comportement Hydrique de la Pcd et du Béton Durci

Sommaire

- **Chapitre I** : Le Séchage naturel du Béton : Conséquences sur le Comportement Mécanique et sur la Durabilité des Ouvrages

- **Chapitre II** : Capillarité et Phénomènes de Sorption de Vapeur d'Eau dans la Pcd

- **Chapitre III** : Transferts d'Humidité à travers le réseau poreux de la Pcd en régime Isotherme

CHAPITRE I

Le Séchage naturel du Béton : Conséquences sur le Comportement Mécanique et sur la Durabilité des Ouvrages

I - LE SECHAGE NATUREL DU BETON : PRESENTATION

Lors de la fabrication des bétons ordinaires, du fait d'une tendance à la floculation des particules de ciment en présence de l'eau, la quantité d'eau que l'on utilise pour obtenir un béton maniable (homogène après un malaxage économique et sans ségrégation lors de la mise en place dans les coffrages) est toujours supérieure à celle strictement nécessaire à l'hydratation du ciment.

En effet, nous avons vu que la masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète était de l'ordre de 20 à 25 % (17 %, OWENS [79]) de la masse de ciment anhydre initiale (cf. Deuxième Partie, Chap. II, § VII.1).
Or, un béton classique pour ouvrage d'art est formulé avec un rapport E/C = 0,45.

Ainsi, seulement la moitié environ de l'eau de gâchage sera consommée au cours de l'hydratation.

Le béton contient de ce fait en son sein un surplus d'eau qui, en s'évaporant, va provoquer le séchage du matériau (c'est-à-dire la diminution de sa teneur en eau).

Ce processus de séchage (ou dessiccation) va commencer dès le décoffrage, lorsque la surface de la structure va se trouver soudain en déséquilibre hygrométrique avec le milieu ambiant.
Il peut même commencer avant la prise, si les faces non coffrées n'ont pas été protégées (par produits de cure ou autres films).

Le séchage naturel du béton est un phénomène très complexe, mais on peut décrire son principe de base ainsi : l'eau liquide se trouvant au voisinage d'une ambiance d'hygrométrie plus basse que le matériau va se vaporiser et diffuser dans cet environnement.

Le gradient de concentration d'eau qui apparaît alors immédiatement entre le cœur (quasiment saturé) et la surface (à environ 70 % d'humidité relative, sous nos climats) de la structure induit un transfert d'humidité de l'intérieur vers l'extérieur du béton.

Ces transferts, gênés par une "perméabilité" très faible du matériau, vont être très lents et les gradients hydriques, considérables au voisinage des surfaces de l'ouvrage, vont subsister pendant très longtemps (du fait de la réserve importante d'eau évaporable contenue au sein du matériau).
Ainsi, le séchage des structures en béton va durer, suivant leur épaisseur et le climat ambiant, plusieurs années voire plusieurs siècles.

Non seulement le phénomène est très lent, mais il est de plus en plus lent au fur et à mesure de l'avancée de la dessiccation.
On peut dire que le séchage des ouvrages reste essentiellement, en tout cas pendant la majeure partie de leur durée de vie, un phénomène de surface.
Dans une pièce en béton, l'eau ne s'évapore que sur une épaisseur limitée à quelques centimètres (de moins de 2 cm à 5 cm, suivant la formulation, [34], [67]).

II - CONSEQUENCES DU SECHAGE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE ET SUR LA DURABILITE DES OUVRAGES

Le séchage naturel du béton a des conséquences importantes sur le comportement mécanique des structures et sur leur durabilité.

Il est source de déformations différées (retrait, fluage) et, en plus de la modification des caractéristiques physiques et mécaniques locales qui résultent des variations de teneur en eau, la non uniformité de ce paramètre, dans l'épaisseur de la structure et au cours du temps, induit un "effet de

structure" particulièrement marqué (effets d'échelle pour retrait et fluage de dessiccation et fissuration de retrait, cf. § II.2.2).

Ces différents effets sont à prendre en compte par l'ingénieur : dès la conception (estimation des déformations apparentes, des pertes de précontrainte, des redistributions), puis pour la mise au point des dispositions constructives (prévention des fissurations dues aux retraits gênés), mais aussi pour le choix des méthodes constructives (phasage de bétonnage), pour la mise en œuvre (cure) et la maintenance (diagnostic et traitement des fissures).

II.1 - Influence du séchage sur les caractéristiques mécaniques

Les valeurs des caractéristiques mécaniques des pcd et des bétons sont fonction des conditions hydriques auxquelles est soumis ce matériau (PIHLAJAVAARA, [14] ; [89] ; TORRENTI, 1987).

1 - A l'échelle du matériau
Un matériau (pcd ou béton) uniformément sec est plus résistant qu'un matériau uniformément humide (l'adsorption d'eau désolidariserait les particules de la microstructure, cf. Deuxième Partie, Chap. III, § II.1). Ceci est une caractéristique générale de la plupart des matériaux silicatés. On a d'ailleurs enregistré une augmentation de 25 % de la résistance de la pcd, quand cette dernière est étuvée à 110 °C, [23].

2 - A l'échelle de la structure
Cependant, la résistance à la compression et le module d'YOUNG, mesurés sur une éprouvette de pcd ou de béton en cours de séchage, sont plus faibles que ceux mesurés sur une éprouvette saturée.
Ceci peut s'expliquer par la génération de contraintes internes et par la formation de microfissures dues aux gradients hydriques dans l'éprouvette en cours de séchage, (cf. § II.2.2).
Plus sèche est l'ambiance à laquelle on soumet le matériau, plus les caractéristiques mécaniques de ce dernier diminuent, car les gradients sont plus prononcés.

II.2 - Le retrait de dessiccation

Lors du séchage du béton, le départ d'eau dans la matrice ciment provoque un retrait appelé retrait de dessiccation. Ce retrait est la réponse mécanique du matériau soumis au séchage.
Vu la lenteur des processus mis en jeu (et contrairement au retrait thermique), la déformation de retrait observée est une déformation différée.
Toutefois, si une dessiccation prématurée a lieu au moment de la prise par les faces non coffrées, le retrait qui s'ensuit est appelé retrait plastique.

II.2.1 - Effets locaux dans la pcd et dans le béton

A l'échelle microscopique, la pcd est un système hétérogène constitué de C-S-H, $Ca(OH)_2$, ciment non hydraté, sulfo-aluminates, etc ... Le gel C-S-H, hautement poreux et de grande surface spécifique, subit une diminution de volume lors du séchage, alors que par exemple la portlandite n'en subit pratiquement pas. La différence, en ce qui concerne le retrait et les caractéristiques mécaniques, entre ces deux principaux produits d'hydratation conduit à des contraintes à l'échelle microscopique au niveau des particules de $Ca(OH)_2$.

De même, à une échelle supérieure, dans le béton les variations dimensionnelles inhérentes à la modification de caractéristiques physiques locales (teneur en eau) de la pcd, sont gênées par la présence des granulats. Elles provoquent donc une étreinte des granulats (champ de contraintes à l'échelle des inclusions).
On observe ainsi une déformation apparente de la structure en béton, inférieure à celle de la même structure en pcd ; cette déformation n'est donc pas une caractéristique intrinsèque du matériau.

II.2.2 - "Effet de structure" - Fissuration superficielle

([1], [26], [29], [90]).

Aux champs de contrainte locaux, va venir se superposer un champ de contrainte macroscopique.

Les gradients de teneur en eau (très forts au voisinage des surfaces d'échange avec le milieu ambiant) créent des retraits différentiels dans la structure et donc des gradients de contrainte ("effet de structure").
En effet, le retrait dû au séchage est différent entre parement et cœur (il est deux à trois fois supérieur en surface, [34]).
La zone située en bordure des surfaces d'échange (appelée "peau" du béton) est donc soumise à des contraintes de traction très importantes (retrait gêné), alors que le cœur de la structure est en compression.
Ces tractions sont bien supérieures à la résistance en traction du béton. Il va en résulter une fissuration superficielle de l'ouvrage qui, en l'absence de cure, peut se produire dans les heures qui suivent la prise (cf. fig. 20).

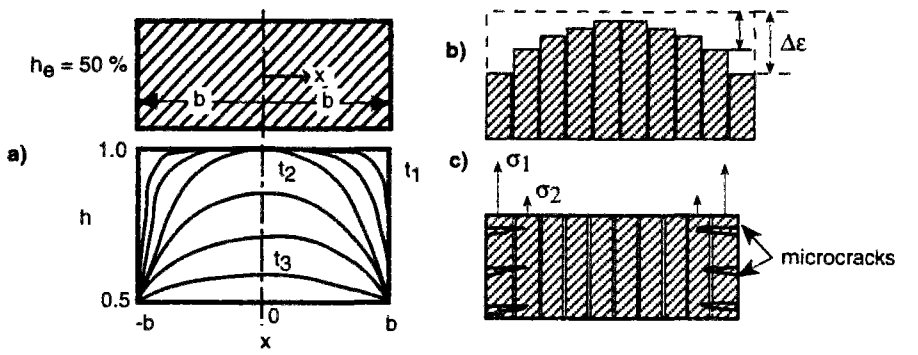


fig. 20 : Illustration schématique de "l'effet de structure" dû à la dessiccation :
a) distributions des teneurs en eau dans un mur exposé au séchage,
b) déformations de retrait correspondantes pour des blocs imaginés indépendants (déformations non gênées),
c) contraintes dues au retrait gêné et fissuration dans les zones en traction,
d'après [26] et [90].

Concrètement, on observe ce type de fissuration non seulement en surface, mais aussi dans toutes les zones où il y a du retrait gêné (dû à des retraits différentiels), par exemple au niveau des reprises de bétonnage.

Les microfissures qui apparaissent induisent des déformations de signe opposé à celles engendrées par le retrait de dessiccation.
On mesure alors des déformations macroscopiques apparentes de retrait qui sont inférieures aux déformations potentielles (sans fissuration) dues au retrait moyen de la section.

Selon les conditions aux limites mécaniques d'une zone homogène de béton, le partage entre retrait apparent et fissuration sera différent ; dans des conditions données, tout ce qui contribue à diminuer l'un, fait croître l'autre et inversement.

II.3 - Le fluage de dessiccation

([1], [90]).

Cet "effet de structure" fournit une explication au phénomène de fluage de dessiccation du béton.

Lorsque l'on effectue un essai de fluage, on applique un champ de contrainte de compression uniforme sur l'éprouvette.
Si l'éprouvette est en cours de dessiccation, ce champ se superpose au champ induit par le retrait de dessiccation et vient par conséquent contrecarrer, tout au moins en partie, les contraintes de traction qui règnent en "peau" et réduire l'effet de la fissuration (et donc augmenter la déformation résultante due au retrait), (cf. fig. 21).

On mesure alors une déformation différée apparente supérieure à celle observée dans le cas du fluage propre (éprouvette protégée des échanges d'humidité) qui est d'autant plus faible que le béton est plus sec.

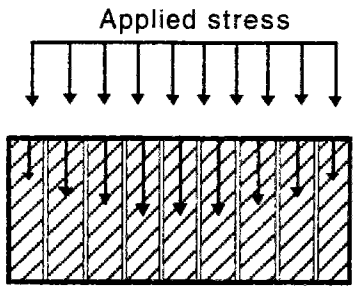


fig. 21 : Illustration des contraintes régnant pendant le fluage de dessiccation d'un mur en béton exposé au séchage, d'après [26] et [90].

II.4 - Caractéristiques de la "peau" du béton

La "peau" joue un rôle important dans le comportement mécanique et sur le plan de la durabilité des ouvrages.
Cette zone, affectée très tôt par les départs d'eau, va être moins bien hydratée, donc plus poreuse, c'est à dire plus perméable (d'où des problèmes de durabilité) et moins compacte, donc de moins bonne qualité (il en résulte des résistances mécaniques moindres).
C'est dans cette zone que sont ressentis en particulier les effets des fluctuations climatiques, de la carbonatation, et que se développe la fissuration superficielle.
Cette dernière, en plus des dégradations de parement qu'elle occasionne, est préjudiciable à la durabilité des ouvrages en facilitant la pénétration d'agents agressifs pour le béton ou pour les armatures, et elle peut être particulièrement dangereuse dans le cas des ouvrages en béton précontraint.

III - MÉCANISMES DE RETRAIT DE DESSICCATION

([2], [3], [10], [14], [23], [24], [25], [26], [29], [36], [43], [92], [127], [130])

Le retrait de dessiccation dépend de l'état de liaison de l'eau avec le solide, dans le matériau.
Aussi, l'étude des mécanismes de retrait est-elle équivalente à l'étude de la liaison eau/surface solide.
Le départ de l'eau libre contenue dans les pores ne provoque pas de variation dimensionnelle ; seule l'eau liée au solide peut entraîner, par son déplacement, une déformation de ce solide.

On a identifié trois mécanismes de retrait de dessiccation correspondant à :

- l'eau des pores "capillaires",
- l'eau adsorbée,
- l'eau des micropores (en particulier des pores intra-cristallites) : il s'agit de l'eau contenue dans des espaces confinés où l'adsorption est gênée.

Les mécanismes correspondants sont respectivement :

- le retrait par variation de la dépression capillaire,
- le retrait par variation de la tension superficielle,
- le retrait par variation de la pression de disjonction.

III.1 - Le retrait par variation de la dépression capillaire

On doit le mécanisme de retrait par variation de la dépression capillaire à FREYSSINET (1929).
Ce mécanisme est basé sur les équations de KELVIN et de LAPLACE (cf. Chap. II).
Il est valable au moins aux fortes humidités relatives (H.R.), c'est à dire lorsque les pores dits "capillaires" sont remplis d'eau liquide.

Lorsque le matériau sèche progressivement, il y a tout d'abord création de ménisques dans les "capillaires" puis diminution du rayon de courbure de ces ménisques afin de maintenir l'équilibre entre eau liquide et phase gazeuse.
Il apparaît ainsi une différence de pression entre phase liquide et phase gazeuse (dépression capillaire, cf. Chap. II) qui s'accentue au fur et à mesure que le séchage s'intensifie.
Cette dépression du liquide doit être globalement équilibrée par une contraction du solide, d'où un retrait.

III.2 - Le retrait par variation de la tension (ou de l'énergie) superficielle du solide

Selon le modèle de Munich, qui considère la pcd comme un xérogel microporeux, le retrait, quand H.R. $\leq$ 40 %, est dû essentiellement à la variation de l'énergie superficielle (γ) du solide.

Comme nous l'avons vu, la phase solide de la pcd a une grande surface spécifique (S_S). Une quantité importante d'eau adsorbée est donc en interaction avec la surface solide.

L'énergie superficielle (γ) du système colloïdal formé par la surface solide de la pcd varie avec l'épaisseur du film d'eau adsorbée, donc avec l'H.R. : (γ) diminue lorsque l'H.R. augmente.
D'autre part, lorsque (γ) diminue, la longueur d'un matériau poreux à grande (S_S) augmente. En effet, la diminution de (γ) est équilibrée par une augmentation de l'étendue de l'interface (modèle de YOUNG), celle-ci étant quantifiée par (S_S). Donc, si le matériau a une grande (S_S), ce qui est le cas des matériaux finement divisés tels que la pcd, la déformation enregistrée est proportionnelle à cette (S_S).
On enregistre donc une déformation à l'échelle macroscopique.

MAUGIS a défini et étudié de manière approfondie la tension superficielle (σ) et l'énergie superficielle (γ) des solides, dans la référence [127]. Il apparaît donc inutile ici de développer une nouvelle fois ces notions auxquelles le lecteur désireux de poursuivre plus avant dans cette théorie peut d'ores et déjà se reporter.

Les modélisations basées sur cette théorie ne permettent pas à l'heure actuelle de prévoir les déformations de la pcd, faute de connaissances suffisantes à l'échelle microscopique.
Malgré tout, un traitement empirique du problème a été proposé par WITTMANN en 1968 [23] (et explicité aussi dans WITTMANN [24], [25], [26], [157] et BARON [43]), qui utilise l'équation de BANGHAM (1937) :

$$\Delta l/l = \lambda.(\gamma_0 - \gamma)$$

avec $\Delta l/l$: gonflement linéique dû à l'adsorption d'eau,
γ : énergie superficielle du solide, avec eau adsorbée,
γ_0 : énergie superficielle du solide, sans eau adsorbée,
λ : constante dépendant du matériau et en particulier de sa structure.

Pour un matériau fragile, homogène, mais microfissuré, la mécanique de la rupture fournit que la résistance à la traction (R_t) est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie superficielle (GRIFFITH) :

$$R_t \sim (E.\gamma)^{1/2}$$

Si on suppose que le module d'YOUNG (E) est indépendant de la quantité d'eau adsorbée, on peut alors écrire :

$$(\frac{R_t}{R_{to}})^2 = \frac{\gamma}{\gamma_o}$$

avec R_t : résistance à la traction de la pcd en équilibre à une humidité relative (h).
R_{to} : résistance à la traction de la pcd en équilibre à h = 0,

On en déduit que :

$$\Delta l/l = \lambda.\gamma_o.\,[1 - (\frac{R_t}{R_{to}})^2]$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement par WITTMANN en 1968 [23] pour des pcd de rapport E/C égal à 0,45 et 0,6, sur le domaine $0 \leq$ H.R. ≤ 40 %.

III.3 - Le retrait par variation de la pression de disjonction

Le concept de pression de disjonction, due à l'adsorption d'eau dans un très faible espace confiné, est introduit par POWERS en 1968, BAŽANT en 1970 et WITTMANN, dans leurs modèles.

Pour les H.R. > 40 %, le séchage ou l'humidification ne modifient pas (γ) de manière significative. Dans ce domaine, l'action de la pression de disjonction est plus importante pour interpréter les déformations.

DERJAGUIN en 1933, a observé le premier l'action de la pression de disjonction.

Beaucoup plus tard, une base théorique a été développée pour décrire de façon quantitative l'interaction entre deux surfaces, séparées par des films minces d'eau (WITTMANN & al., 1971), (SPLITTGERBER & al., 1974) et (SPLITTGERBER, 1976), d'après [130].

Lorsque l'on est en présence de deux surfaces hydrophiles de même nature, séparées par une mince couche d'eau, trois types de forces se superposent :

- les forces de VAN DER WAALS (attractives), (cf. Annexe I et [127]),
- les forces électrostatiques (répulsives), (interaction des doubles couches : théorie DLVO des colloïdes, [2])
- les interactions stériques et les forces dues à la structuration de l'eau (répulsives).

La résultante est généralement répulsive (pression de disjonction) sur un grand domaine de distances entre surfaces, permettant ainsi la stabilisation du film liquide qui les sépare (WITTMANN [24], [25], [130], [157] ; MAUGIS [127] et BUIL [2]).

La définition de la pression de disjonction ($\Pi_{disj.}$) est alors donnée par (DERJAGUIN, 1974) :

$$\Pi_{disj.} = \Pi_{VderW} + \Pi_{élec.} + \Pi_{stér.}$$

où Π_{VderW}, $\Pi_{élec.}$ et $\Pi_{stér.}$ sont respectivement les pressions relatives aux forces précédemment citées.

Les expériences de SPLITTGERBER, citées par WITTMANN (en 1972, [24] et en 1991, [130]) et par BUIL (en 1972, [2]), mettent en évidence l'action de cette pression de disjonction.
Dans ces expériences, une lamelle de quartz polie est appuyée sur un support également en quartz. Aux faibles H.R., les surfaces sont en contact. À partir d'une certaine H.R. (≈ 50 %), l'eau se condense entre la lamelle et le support, on constate alors que la lamelle s'écarte du support : le film d'eau adsorbé sépare les surfaces par l'action de la pression de disjonction (cf. fig. 22).

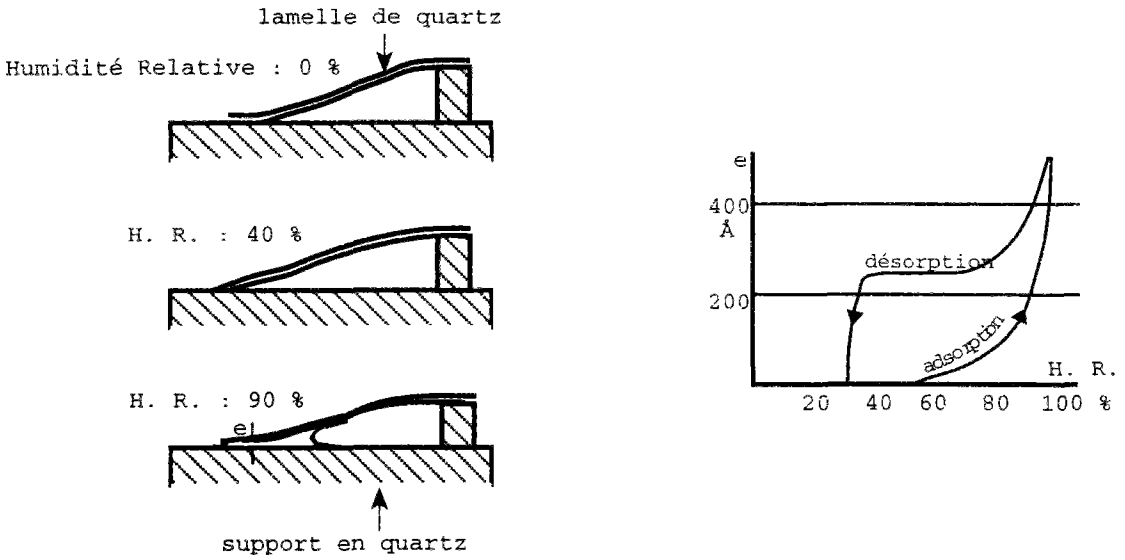


fig. 22 : Expériences de SPLITTGERBER mettant en évidence la variation de l'épaisseur du film d'eau adsorbé séparant deux surfaces de quartz, en fonction de l'H.R., (d'après [2], [3], [24] et [130]).

La pression de disjonction varie avec l'H.R., il en résulte une variation de la distance entre surfaces solides, et donc des variations dimensionnelles, en fonction de l'H.R.. Quand le film d'eau s'en va, la pression disparaît, d'où une contraction du solide.

Les expériences de SPLITTGERBER mettent en évidence une force de répulsion (à partir d'une certaine H.R.), alors que la théorie de la capillarité prévoit une puissante force d'attraction, ce qui est une preuve directe du caractère inopérant de la théorie de la capillarité dans les micropores, [14].

Ces expériences mettent aussi en évidence une hystérésis importante, de nature purement microscopique, entre adsorption et désorption (cf. fig. 22). Ceci pourrait fournir une explication au phénomène d'hystérésis observé au niveau macroscopique sur les isothermes de sorption hydrique des pcd et des bétons, phénomène sur lequel nous reviendrons dans la Cinquième Partie (Chap. III) de ce mémoire.

Notons que FERRARIS (en 1986) a utilisé l'interférométrie LASER pour observer la séparation de deux surfaces, initialement en contact, en fonction de l'humidité relative environnante, [157].

Contrairement au concept de tension superficielle des solides (force mécanique orientée parallèlement à l'interface), les forces colloïdales évoquées dans ce paragraphe s'exerceraient perpendiculairement aux surfaces des lamelles de C-S-H, dans la pcd.

Les modèles de structure du gel C-S-H proposés par POWERS, FELDMAN et SEREDA, KONDO et DAIMON et le modèle de Munich, permettent d'interpréter la dépendance de l'H.R. sur les propriétés physiques et mécaniques de la pcd (résistance, module d'YOUNG, retrait et fluage) en corrélant l'interaction entre eau et microstructure avec le comportement macroscopique (cf. Deuxième Partie, Chap. III, § II.1).

Ainsi, le modèle de Munich (1976) explique les mécanismes du retrait (ou gonflement) en décomposant la déformation totale mesurée en déformation de BANGHAM (due à la variation de l'énergie superficielle) ε_B et en déformation due à la pression de disjonction $\varepsilon_{disj.}$, [26], (cf. fig. 23).

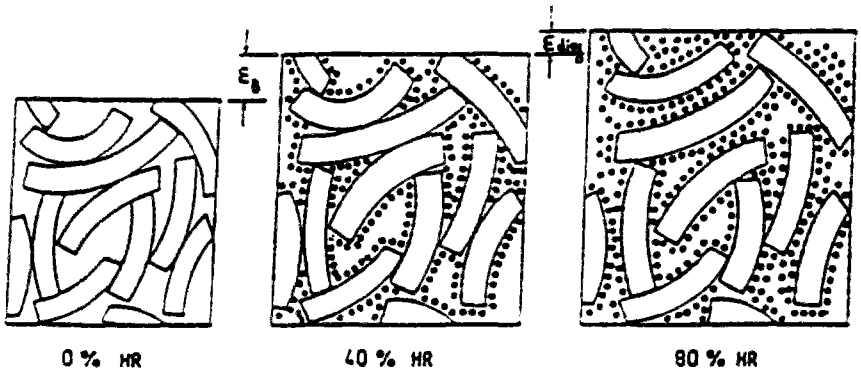


fig. 23 : Représentation schématique de trois différents états du gel de la pcd (modèle de Munich, 1976) qui explique les mécanismes du retrait (ou gonflement), d'après [26] et [157].

De même, le modèle de FELDMAN et SEREDA (1968), qui décrit C-S-H comme un matériau lamellaire, pauvrement cristallisé et ressemblant à de la tobermorite mal formée, permet de schématiser les mouvements d'eau entre les lamelles ou les feuillets de C-S-H, [57], (cf. fig. 24).

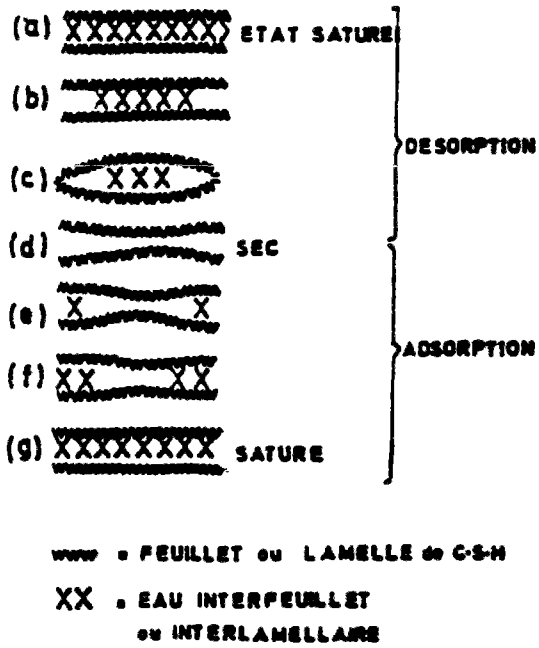


fig. 24 : Modèle simplifié de FELDMAN (1969) pour les mouvements d'eau.
La surface porteuse (par contact solide ou pont d'eau) est progressivement réduite avec la diminution de l'H.R. ([2], [3], [29], [57]).

Au total, nous disposons donc de trois mécanismes différents pour expliquer le retrait de dessiccation de la pcd (ou du béton), suivant le domaine d'H.R. considéré :
- action des contraintes capillaires dues aux ménisques,
- augmentation de la tension (ou de l'énergie) superficielle du solide due à la diminution d'épaisseur de la couche d'eau adsorbée,
- diminution de la pression de disjonction liée elle aussi à une diminution d'épaisseur de la couche d'eau adsorbée.

Cependant, vu la mauvaise connaissance que nous possédons des forces colloïdales ou de l'énergie superficielle des solides, il n'y a pas, à l'heure actuelle, d'approche théorique, basée sur l'un ou l'autre des deux derniers mécanismes, qui nous permette réellement d'accéder à des valeurs quantitatives du retrait.

Références Bibliographiques du Chapitre I :

[1], [2], [3], [5], [10], [11], [12], [14], [23], [24], [25], [26], [29], [31], [34], [36], [37], [43], [57], [67], [70], [71], [79], [88], [89], [90], [92], [127], [130], [157], [166].

CHAPITRE II

Capillarité et Phénomènes de Sorption de Vapeur d'Eau dans la Pcd

I - INTRODUCTION

Nous allons maintenant étudier le comportement hydrique de la pcd (et du béton durci), à partir des lois qui régissent les équilibres thermodynamiques des phases liquide et gazeuse en présence dans les pores du matériau.

II - ABSORPTION D'EAU PAR CAPILLARITÉ

La capillarité intervient quand la pcd (ou le béton) est au contact d'une phase liquide.
L'absorption d'eau par capillarité met donc en jeu la perméabilité à l'eau liquide du matériau.

De l'eau liquide peut être absorbée et retenue dans les pores de la pcd, par capillarité, sous l'effet des forces de ménisques qui résultent des tensions interfaciales solide/liquide/gaz.
Ces forces, inversement proportionnelles au rayon du pore considéré, supposé cylindrique (capillaire), sont responsables de l'ascension capillaire.

La loi de JURIN donne la hauteur d'ascension (H) de l'eau liquide dans un capillaire, l'interface liquide/gaz étant alors un ménisque sphérique :

$$H = \frac{2.\sigma_{l/g}}{\rho_l.g.r_{ms}} \qquad (8)$$

avec
- $\sigma_{l/g}$: tension interfaciale eau liquide/phase gazeuse,
- r_{ms} : rayon du ménisque sphérique,
- ρ_l : masse volumique de l'eau liquide,
- g : accélération de la pesanteur.

Cette équation s'écrit aussi (hypothèse du pore cylindrique) :

$$H = \frac{2.\sigma_{l/g}.\cos\alpha}{\rho_l.g.r} \qquad (8 \text{ bis})$$

où α : angle de mouillage (cf. Annexe III, § II.3)
(ie angle aigu de contact entre surface solide et phase mouillante (eau liquide)
---> $\cos\alpha \geq 0$).

La hauteur d'ascension du liquide dans le capillaire est donc inversement proportionnelle au rayon de ce capillaire (r) au niveau du ménisque.

L'équilibre hydrostatique de l'eau liquide retenue ainsi dans un pore supposé cylindrique est alors traduit par l'équation de LAPLACE qui s'écrit, dans le cas où l'interface liquide/gaz est un ménisque sphérique (cf. Annexe III, éq. A.III.10), (cf. fig. 25) :

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{2.\sigma_{l/g}}{r_{ms}} \qquad \text{Equation de LAPLACE} \qquad (9)$$

où $P_g = P_a + P_v$ est la pression de la phase gazeuse (air humide), (cf. § III.1),

et avec P_a : pression partielle d'air sec,
P_v : pression partielle de vapeur d'eau,
P_l : pression de l'eau liquide.

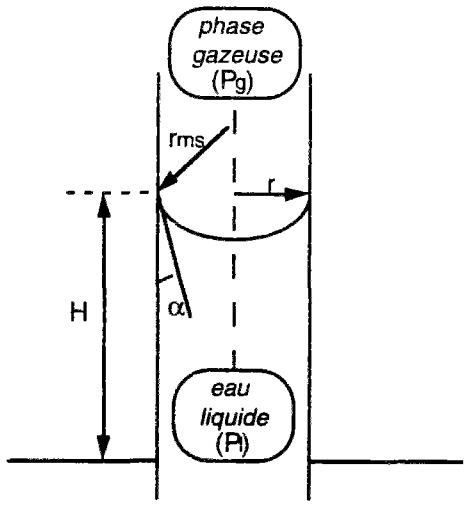


fig. 25 : Illustration des lois de JURIN et de LAPLACE pour le cas d'un ménisque sphérique dans un capillaire (cylindrique).

III - HYGROSCOPICITE DU MATERIAU : PHENOMENES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU

Nous allons maintenant étudier le comportement de la pcd (ou du béton) vis à vis de la vapeur d'eau environnante.

L'hygroscopicité traduit la capacité du matériau à absorber (ou désorber) de l'eau et à la retenir, que ce soit par adsorption moléculaire surfacique ou par condensation capillaire, dans des conditions insaturées, en fonction de l'humidité relative (H.R.) de l'air ambiant.

Ce sont ses caractéristiques microstructurales qui confèrent à la pcd une hygroscopicité sur tout le domaine des H.R. (la quantité d'humidité fixée par adsorption moléculaire surfacique et par condensation capillaire conduit à la quasi saturation du matériau).
Dans le domaine des faibles humidités relatives, la grande surface spécifique hydrophile de la pcd joue un rôle très important, car c'est l'adsorption surfacique qui est prédominante.
Pour les humidités relatives plus élevées, le phénomène de condensation capillaire apparaît et c'est alors la distribution des tailles de pores qui joue un rôle très important (quantité importante de pores condensables, c'est à dire ayant une taille caractéristique inférieure à 1000 Å).

Ces phénomènes de sorption de vapeur d'eau sont essentiels, car ils englobent tous les mécanismes d'interaction solide-liquide-phase gazeuse au sein de la matrice poreuse et ils sont en particulier responsables du retrait de dessiccation qui se produit lors du séchage du béton (cf. Chap. I) et qui a, comme nous l'avons vu, des conséquences importantes sur le comportement des structures.

III.1 - Définition du milieu poreux considéré et hypothèses

Considérons le matériau poreux que constitue la pcd (ou le béton) dans son environnement habituel qu'est l'air humide.

Le milieu poreux considéré ici est donc constitué de trois phases (cf. fig. 26) :

- le solide (s) : matrice minérale poreuse,
- la phase liquide (l) contenue dans les pores (eau "capillaire" + eau "adsorbée"),
- la phase gazeuse (g) air humide (air sec + vapeur d'eau) contenue dans les pores.
  L'air sec est lui-même composé d'azote, d'oxygène et de gaz rares (en proportions quasi constantes) et de dioxyde de carbone.

Nous sommes donc en présence d'un système hétérogène, polyphasique et finement divisé.
Dans un tel système, les propriétés varient non seulement d'une phase à l'autre, mais aussi entre les zones internes de chaque phase et les interfaces avec la ou les phases voisines.

Les principales hypothèses sur la base desquelles seront bâtis tous les développements de cette Troisième Partie (Chap. II et III) sont les suivantes :

1 - La matrice solide (s) est supposée rigide (indéformable) et inerte (aucune transformation chimique de cette matrice, ni aucune réaction chimique avec les phases liquide ou gazeuse n'est prise en compte ici).

La masse totale (m_t) d'un échantillon du matériau poreux est donnée par :

$$m_t = m_s + m_l \quad (\text{car } m_g << m_l \quad \text{et} \quad m_g << m_s).$$

De même, le volume total (V_t) de l'échantillon s'écrit (cf. fig. 26) :

$$V_t = V_s + V_l + V_g = V_s + V_p.$$

2 - On considère que les gaz air sec (a), vapeur d'eau (v), ainsi que leur mélange (g) sont des gaz parfaits.
On suppose de plus que la phase gazeuse (g) est connexe et uniformément à la pression atmosphérique :

$$P_g = P_a + P_v = \text{constante} = P_{atm}.$$

3 - On considère que la phase liquide (l) est un liquide incompressible :

$$\rho_l = \text{constante}$$

et que cette phase est de l'eau pure (donc pas d'effets osmotiques provoqués par la présence d'ions dissous) et qu'il n'y a pas de gel de l'eau dans le réseau poreux (donc pas de cryosuccion).

4 - On considère ici que la gravité a un effet négligeable sur le comportement hydrique d'un matériau tel que la pcd (ou le béton).

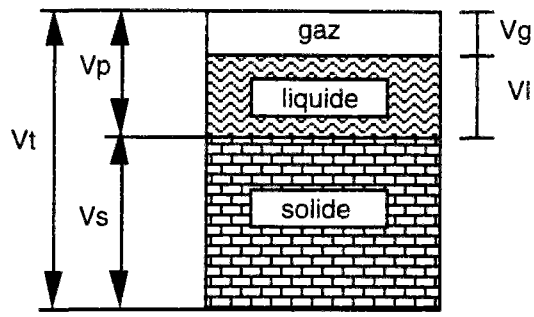


fig. 26 : Schématisation du milieu poreux considéré.

Rappelons ici quelques définitions utiles pour la suite de notre travail :

- notion de saturation : la quantité de vapeur d'eau (v) contenue dans la phase gazeuse air (g), à la température T donnée et à la pression P_g (= P_{atm}), ne peut excéder une certaine valeur au delà de laquelle, toute quantité d'eau supplémentaire ne peut apparaître que sous forme liquide.
A cette valeur, l'air est dit saturé.
La manifestation visible de cette saturation est la condensation.

- pression partielle de vapeur d'eau (P_V) : c'est la pression qu'exercerait la vapeur (v) si elle occupait seule, dans les mêmes conditions, le volume considéré.

- pression de vapeur d'eau saturante (P_{VS}) : c'est la valeur maximale que peut prendre (P_V) à une température T donnée. Au-delà, il y a condensation.

III.2 - Rôle de la surface minérale dans les phénomènes de sorption de vapeur d'eau

D'après la description de sa microstructure (cf. Deuxième partie, Chap. III), la pcd a une grande surface spécifique accessible aux molécules H_2O, répartie dans un réseau poreux complexe.
De plus, la nature physico-chimique de la surface minérale lui confère une grande affinité pour H_2O.

L'étendue et la nature (hydrophile) de la surface minérale de la pcd vont donc permettre la fixation d'une importante quantité d'eau sous l'action des forces d'adsorption que sont :

- les forces intermoléculaires d'attraction de VAN DER WAALS, entre les molécules H_2O et celles des hydrates de la surface solide (cf. Première Partie et Annexe I, § I).

- les forces électrostatiques responsables de la liaison Hydrogène (cf. Annexe I, § II).
La liaison Hydrogène va résulter ici de l'attraction entre $H^{\delta+}$ (appartenant aux hydroxyles --OH des hydrates) et le doublet non liant des molécules $H_2\bar{O}$ d'adsorbat.
En fait, cette interaction met en jeu le dipôle électrique de --O-H (des hydrates) et la molécule $H_2\bar{O}$ d'adsorbat dans son ensemble.
Le doublet non liant de $H_2\bar{O}$ est polarisé par le champ créé par la liaison H--O (de l'hydroxyle) ; il en résulte que les trois "atomes" -O, H (de l'hydrate) et $\bar{O}$ (de la molécule d'adsorbat) sont alignés.
Le champ électrostatique de la surface solide provoque donc l'orientation des molécules H_2O qui s'y adsorbent.

Ces forces d'adsorption sont d'autant plus importantes que la surface spécifique du matériau est grande.

L'effet des forces électrostatiques est conséquent car H_2O se fixe sur la pcd essentiellement par l'intermédiaire de liaisons Hydrogène.

La surface minérale de la pcd se recouvre donc d'un film d'eau liquide adsorbée dès que des molécules H_2O sont présentes dans la phase gazeuse qui environne le matériau (cf. Première Partie, §.I).

III.3 - Etude thermodynamique

([28], [32], [62], [65], [75], [102]).

III.3.1 - Le potentiel chimique de l'eau (liquide) des pores

(cf. Annexe IV)

Le potentiel chimique est très important pour relier la théorie thermodynamique aux mesures de sorption.

Considérons le système thermodynamique ouvert que constitue le milieu poreux suivant : matrice solide poreuse de la pcd + phase liquide + phase gazeuse, contenues dans les pores.

A l'équilibre thermodynamique, à une température T donnée, les potentiels chimiques de l'eau présente sous forme liquide (μ_l) et sous forme vapeur (μ_v), sont égaux :

$$\mu_l = \mu_v \qquad (10)$$

Or, d'après l'Annexe IV, éq. (A.IV.4) et (A.IV.5) :

$\mu_v = \mu_{vo} + R.T.\ \ln(P_v/P_{vo})$ (vapeur d'eau assimilée à un gaz parfait) (11)

$\mu_l = \mu_{lo} + M.v_{sl}.(P_l - P_{lo})$ (eau liquide incompressible) (12)

où μ_{lo}, μ_{vo}, P_{lo} et P_{vo} caractérisent un état de référence arbitraire, à la température T,

et avec
- M : masse molaire de l'eau,
- v_{sl} : volume spécifique de l'eau liquide,
- P_l : pression de l'eau liquide,
- R : constante des gaz parfaits,
- T : température absolue du système,
- P_v : pression partielle de vapeur d'eau.

L'état de référence étant arbitraire, on le choisit, à la température T, tel que :

- l'eau liquide soit à la pression de la phase gazeuse (air humide) ==> $P_{lo} = P_g$ (= P_{atm})
- la vapeur d'eau soit à saturation ==> $P_{vo} = P_{vs}$

avec P_{vs} : pression de vapeur saturante de l'eau à la température T.

Or, lorsque l'on se trouve à P_{atm}, P_{vs} est la pression partielle de vapeur d'eau régnant à l'équilibre thermodynamique au-dessus d'une surface plane d'eau liquide.
L'état de référence ainsi choisi est donc un état d'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau : état à saturation, à la pression atmosphérique et à la température T.
Les potentiels chimiques μ_{lo} et μ_{vo} des deux phases dans l'état de référence sont donc égaux :

$$\mu_{lo} = \mu_{vo}\ (= \mu_o) \qquad (13)$$

Vu (11) et (13), l'équation (10) peut s'écrire :

$$\mu_l = \mu_{lo} + R.T. \ln \frac{P_v}{P_{vs}} \qquad (14)$$

On définit alors l'**Humidité Relative (h)** de la phase gazeuse (air humide), à la température T, par :

$$h = \frac{P_v}{P_{vs}(T)} = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}(T)}$$

où P_v : pression partielle de vapeur d'eau,
P_{vs} : pression de vapeur saturante de l'eau à la température T considérée,
ρ_v : masse volumique de la vapeur d'eau,
ρ_{vs} : masse volumique de la vapeur d'eau saturante à la température T considérée.

P_{vs} ne dépend que de T et peut être obtenue à partir de tables ou calculée par des formules approchées.

A l'équilibre thermodynamique, à une température T donnée, le potentiel chimique de l'eau liquide retenue dans le matériau hygroscopique s'écrit donc :

$$\mu_l = \mu_{lo} + R.T. \ln h \qquad (14 \text{ bis})$$

On voit ainsi que μ_l est inférieur au potentiel chimique de l'eau libre (état saturé) μ_{lo} dès que h est inférieure à 1.

L'eau retenue dans le matériau n'est donc pas dans le même état d'énergie que l'eau libre.

III.3.2 - L'équation de KELVIN-LAPLACE : équilibre dans les pores de l'eau liquide avec la phase gazeuse

A l'équilibre thermodynamique, à une température T donnée, vu (12), l'équation (14 bis) peut aussi s'écrire :

$$M.v_{sl} . (P_l - P_g) = R.T. \ln h$$

ie $$- (P_g - P_l) = \frac{R.T.\rho_l}{M} . \ln h \qquad \text{Equation de KELVIN} \qquad (15)$$

avec ρ_l : masse volumique de l'eau liquide.

On définit la **pression capillaire (P_c)** en Pa, par :

$$P_c = P_g - P_l \qquad (P_c \geq 0)$$

L'équation de KELVIN s'écrit alors :

$$- P_c = \frac{R.T.\rho_l}{M} . \ln h \qquad (15 \text{ bis})$$

Cette équation fournit ainsi la valeur de la dépression capillaire - P_c régnant dans le pore, lorsqu'il y règne une humidité relative h.

La différence de pression de part et d'autre de l'interface est aussi donnée par l'équation de LAPLACE (9) qui traduit l'équilibre hydrostatique de l'eau "capillaire" retenue dans le pore. Cette équation s'écrit, dans le cas où l'interface liquide/gaz est un ménisque sphérique (cf. § II et Annexe III, éq. A.III.10), (cf. fig. 25) :

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{2.\sigma_{l/g}}{r_{ms}} \qquad \text{Equation de LAPLACE} \quad (9)$$

A l'équilibre thermodynamique, à une température T donnée, en combinant les équations (9) et (15), nous obtenons une relation que nous appelerons l'équation de KELVIN-LAPLACE (cf. fig. 27) :

$$\ln h = - \frac{2.\sigma_{l/g}.M}{R.T.\rho_l.r_{ms}} \qquad \text{Equation de KELVIN-LAPLACE} \quad (16)$$

La courbure totale de l'interface sphérique ($2/r_{ms}$), est donc fonction de l'Humidité Relative (h) de la phase gazeuse, c'est à dire que les forces de ménisques sont aussi fonction de l'H.R. régnant dans le milieu.

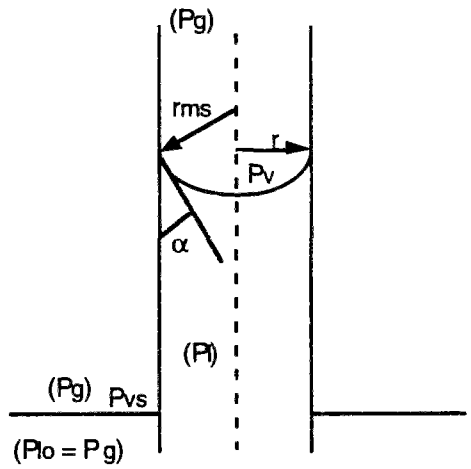


fig. 27 : Illustration de l'équation de KELVIN-LAPLACE pour le cas d'un ménisque sphérique dans un capillaire (cylindrique).

Si l'on suppose que le pore est cylindrique de rayon moyen (r), l'équation de KELVIN-LAPLACE s'écrit (cf. Annexe III, § II.3) :

$$\ln h = - \frac{2.\sigma_{l/g}.\cos\alpha}{r} \cdot \frac{M}{R.T.\rho_l} \quad (17)$$

ie

$$r = - \frac{2.\sigma_{l/g}.\cos\alpha}{\ln h} \cdot \frac{M}{R.T.\rho_l}$$

Si l'on suppose de plus que le liquide est parfaitement mouillant, on a :

$$r = - \frac{2.\sigma_{l/g}.M}{R.T.\rho_l.\ln h} \quad (18)$$

L'équation de KELVIN-LAPLACE permet donc de relier le rayon moyen du pore (r) et la pression de vapeur (ie l'H.R.) en équilibre avec le liquide condensé dans ce pore. Cette équation est à la base de l'étude de la mésoporosité des matériaux à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau à température ambiante (méthode "B.J.H.", cf. Cinquième Partie, Chap. III).

III.3.3 - Le potentiel matriciel

Pour un processus isotherme, à une température T donnée, on définit le potentiel matriciel Φ (en unités de pression) par :

$$\Phi_l = \frac{\rho_l}{M} \cdot (\mu_l - \mu_{lo}) = P_l - P_g$$

$$\Phi_v = \frac{\rho_l}{M} \cdot (\mu_v - \mu_{vo}) = \frac{R.T.\rho_l}{M} \cdot \ln h$$

Le potentiel matriciel est en général négatif.

L'équation de KELVIN-LAPLACE (16) peut aussi s'écrire en fonction des potentiels matriciels :

$$\Phi_l = -P_c = \frac{2.\sigma_l/g}{r_{ms}}$$

$$= \Phi_v = \frac{R.T.\rho_l}{M} \cdot \ln h$$

III.4 - La condensation capillaire

Dans un pore cylindrique de rayon (r), un adsorbable tel que la vapeur d'eau peut se condenser (par condensation capillaire) à une pression de vapeur inférieure à sa pression de vapeur saturante pour la température considérée, à condition que le liquide et le gaz soient séparés par un ménisque concave (ie avec un angle de contact $\theta < \pi/2$, c'est à dire que le liquide mouille la surface solide, cf. Annexe III, § I).

Pour comprendre le phénomène de condensation capillaire, considérons un pore cylindrique terminé par une hémisphère, lorsque dans une expérience d'adsorption, on opère à pressions croissantes (cf. fig. 28).

Au début, aux basses pressions, il y a adsorption, c'est à dire formation de couches adsorbées sur la paroi du pore.

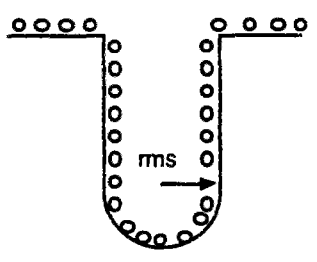


fig. 28 : Formation d'une couche adsorbée sur la paroi d'un pore cylindrique terminé par une hémisphère.

Puis, à la pression P_V qui, d'après l'équation de KELVIN-LAPLACE, correspond au rayon de courbure du film adsorbé au fond du pore, il se produit une condensation dite capillaire, c'est à dire une formation massive de liquide : le pore se remplit et le ménisque se déplace vers l'entrée du pore sans changement de courbure (condensation par saturation en vapeur d'eau de l'air occlus, cf. § III.1).

Le rayon de courbure du ménisque restant le même, la pression d'équilibre P_V est constante (elle est donnée par l'équation de KELVIN-LAPLACE) :

$$\ln h = - \frac{2.\sigma_{l/g}.M}{R.T.\rho_l.r_{ms}} \qquad \text{où} \qquad h = \frac{P_V}{P_{VS}} \qquad (16)$$

Autrement dit, lorsqu'on se trouve à l'Humidité Relative (h), il y a condensation capillaire, dans le matériau, dans tous les pores (supposés cylindriques) de rayon (r), tel que $\mathbf{r < r_k}$,

avec, d'après (17) $\qquad r_k$: rayon de KELVIN $= - \frac{2.\sigma_{l/g}.\cos\alpha.M}{\rho_l.R.T.\ln h}$ (17 bis)

et si le mouillage est parfait :

$$r_k = - \frac{2.\sigma_{l/g}.M}{R.T.\rho_l.\ln h} \qquad (18\text{ bis})$$

III.5 - L'Humidité Relative h : variable d'état thermodynamique

Le potentiel chimique (μ_l) de l'eau liquide retenue dans le matériau s'exprime en fonction de l'Humidité Relative (h) de la phase gazeuse.
Le paramètre h est donc directement lié à l'état d'énergie de l'eau des pores.
L'Humidité Relative (h) sera, par conséquent, le paramètre responsable du transfert hydrique (le gradient de h est le "moteur" de la diffusion, cf. Chap. III).

L'état hydrique local (ou microscopique) du matériau est défini, à l'équilibre, de manière unique par le paramètre h ; ce paramètre peut donc être choisi comme variable d'état caractérisant le système thermodynamique.

La **teneur en eau volumique** (θ), définie par :

$$\theta = \frac{V_l}{V_t}$$

avec V_t : volume total de l'échantillon de matériau,
V_l : volume d'eau liquide contenu dans l'échantillon.

ou la **teneur en eau massique (W)**, définie (en %) par :

$$W = \frac{m_l}{m_s} \times 100$$

avec m_s : masse de l'échantillon de matériau à l'état sec,
m_l : masse d'eau liquide contenue dans l'échantillon.

ne sont par contre pas des variables d'état.

En effet, ces paramètres ne sont définis qu'à l'échelle macroscopique et la teneur en eau ne permet pas de fixer de manière unique l'état hydrique macroscopique du système.

Elle est reliée à h, pour un matériau donné et pour une succession d'états d'équilibre, par les isothermes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau du matériau (cf. § III.7) qui ne sont pas confondues, ce qui donne deux relations distinctes.

Toutefois, il est parfois intéressant d'écrire les équations de transfert en fonction de la teneur en eau (car c'est souvent le paramètre accessible expérimentalement "in situ"), si on dispose de la donnée des isothermes.

III.6 - Activité de l'eau interstitielle

Le potentiel chimique de l'eau interstitielle s'écrit (cf. éq. 14 bis) :

$$\mu_l = \mu_{l0} + R.T. \ln h$$

On en déduit que h est l'activité de l'eau interstitielle.

L'activité de l'eau d'un matériau hygroscopique sera donc définie comme l'Humidité Relative (h) qui s'établit à l'équilibre, à température constante, dans la phase gazeuse d'un système fermé où l'on a placé le matériau.

III.7 - Les isothermes de sorption de vapeur d'eau

La masse d'humidité absorbée par une pcd (ou un béton) croît avec l'H.R. de l'air ambiant et se stabilise pour une température et une H.R. données.

Le matériau va pouvoir retenir en son sein une quantité d'eau condensée (sous forme "capillaire" et sous forme "adsorbée") suffisamment importante (forte porosité et surface interne hydrophile très étendue, respectivement), pour que l'on puisse déterminer par gravimétrie sa teneur en eau, en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant.

Les courbes donnant les valeurs à l'équilibre de la teneur en eau (évaporable) molaire, massique ou volumique, du matériau en fonction de l'humidité relative de l'air ambiant, pour une température T fixée, sont appelées isothermes de sorption de vapeur d'eau, (cf. Première Partie, § II).
On parle d'isotherme d'adsorption lorsque la courbe est obtenue par humidités relatives croissantes, et d'isotherme de désorption pour des humidités relatives décroissantes (hystérésis entre les deux).

La mise au point d'expériences permettant l'obtention de ces courbes, sur des échantillons de pcd et de béton durci de différentes formulations, fera l'objet du Chapitre II de la Quatrième Partie.

L'isotherme traduit l'interaction eau/surface solide sur tout le domaine des activités de l'eau : elle va donc permettre de quantifier ces phénomènes de sorption de vapeur d'eau qui jouent un rôle si important dans la vie des structures en béton.
L'analyse des isothermes de sorption de vapeur d'eau obtenues expérimentalement sur pcd et bétons durcis fera l'objet des Chapitres III et IV de la Cinquième Partie de ce mémoire.

Références Bibliographiques du Chapitre II :

[7], [8], [11], [15], [16], [17], [26], [28], [29], [30], [32], [35], [37], [56], [57], [58], [62], [65], [68], [69], [74], [75], [78], [83], [84], [85], [102], [110], [120].

CHAPITRE III

Transferts d'Humidité à travers le réseau poreux de la Pcd en régime Isotherme

I - MÉCANISMES DE TRANSFERT D'HUMIDITÉ

Nous avons considéré, au Chapitre II, que les différentes phases en présence dans le réseau poreux de la pcd étaient en équilibre.
Cependant, dès que survient une modification de l'un des paramètres thermodynamiques, le système est en déséquilibre et un transfert de masse s'établit : le réseau poreux de la pcd (ou du béton) devient alors le lieu d'un transfert plus ou moins permanent d'eau sous forme liquide et/ou vapeur.

I.1 - Mécanismes fondamentaux

Dans des conditions normales de température et de pression, on distingue les mécanismes fondamentaux suivants, pour le transport de l'humidité dans un pore cylindrique :

- diffusion en phase gazeuse décrite par la loi de FICK (avec diffusion de KNUDSEN dans les plus petits pores, cf. § II.3.2.3),
- migration des films de molécules d'eau adsorbées sur la surface solide,
- écoulement (laminaire) en phase liquide (loi de HAGEN - POISEUILLE).

Il est à noter que le réseau poreux de la pcd présente une géométrie complexe ; donc, des paramètres tels que connectivité, tortuosité, ..., vont avoir une grande influence sur les processus de transfert à l'échelle macroscopique.

I.2 - Illustration : le séchage de la pcd (ou du béton)

Le séchage de la pcd (ou du béton) est le résultat de plusieurs processus de transport, l'importance de chacun d'entre eux variant avec l'Humidité Relative (H.R.) du milieu environnant.

Lors du séchage de la pcd, on observe, à l'échelle d'un pore cylindrique, quatre états caractéristiques, au cours desquels interviennent, successivement ou simultanément, les différents mécanismes évoqués précédemment (cf. fig. 29) :

1 - Pour les hautes H.R.
A saturation, tout le réseau est rempli d'eau liquide et cette phase "capillaire" est continue.
Cependant, le béton est très vite dé-saturé par autodessiccation.
Dès que les pores se dé-saturent en surface, un écoulement "capillaire" s'établit depuis l'intérieur vers l'extérieur du système poreux.
Ainsi, 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 prépondérant : c'est la pression capillaire qui gouverne les mouvements d'eau.

2 - Pour les H.R. intermédiaires
C'est le domaine où il y a coexistence de la phase gazeuse et de la phase liquide.
À mesure que l'humidité relative diminue, les pores se vident et les filets d'eau liquide se rompent ; on assiste alors à un phénomène d'évaporation donc à un transfert diffusionnel de l'humidité.
De l'eau "capillaire" est présente dans le réseau (elle remplit uniquement les pores les plus fins), mais ne forme pas une phase continue dans le milieu (phase capillaire dispersée).
En pareil cas, il ne peut y avoir mouvement d'eau dans ces îlots capillaires que par suite d'un échange par évaporation-condensation, avec la phase gazeuse, de part et d'autre des ménisques.

S'il n'existe pas de chemin continu d'eau, entre ces îlots, donnant lieu à un flux liquide, à l'échelle macroscopique, la totalité du flux de masse doit alors être affectée à la diffusion gazeuse (le flux liquide macroscopique est nul : $J_l = 0$, cf. § II.4.1, on dit que la perméabilité s'annule). C'est ainsi que l'on

définit la "saturation irréductible" d'un matériau poreux, état à partir duquel la phase liquide est discontinue (DE VRIES, 1957).

L'interaction entre phase vapeur et phase liquide dans les phénomènes de transfert est difficile à modéliser. Certains auteurs prétendent que les pores condensés sont des obstacles à la diffusion de vapeur (BAZANT, [28]), d'autres (DAÏAN, [32]) avancent que les îlots capillaires jouent un rôle de relais ou de "court-circuit" dans cette diffusion.

3 et 4 - Pour les très basses H.R.
Ici, le transfert en phase gazeuse est dominant, avec des effets KNUDSEN (cf. § II.3.2.3) plus ou moins importants.
Un film liquide, de quelques molécules d'épaisseur, est adsorbé sur la surface solide.
En plus de la diffusion gazeuse, on va donc avoir une migration des molécules d'eau du film (appelée migration du film adsorbé ou "diffusion surfacique"), [102], [110].

Aux H.R. les plus basses, lorsque l'eau condensée n'est plus présente que sous la forme d'une couche monomoléculaire adsorbée, le seul transfert possible est une diffusion gazeuse.

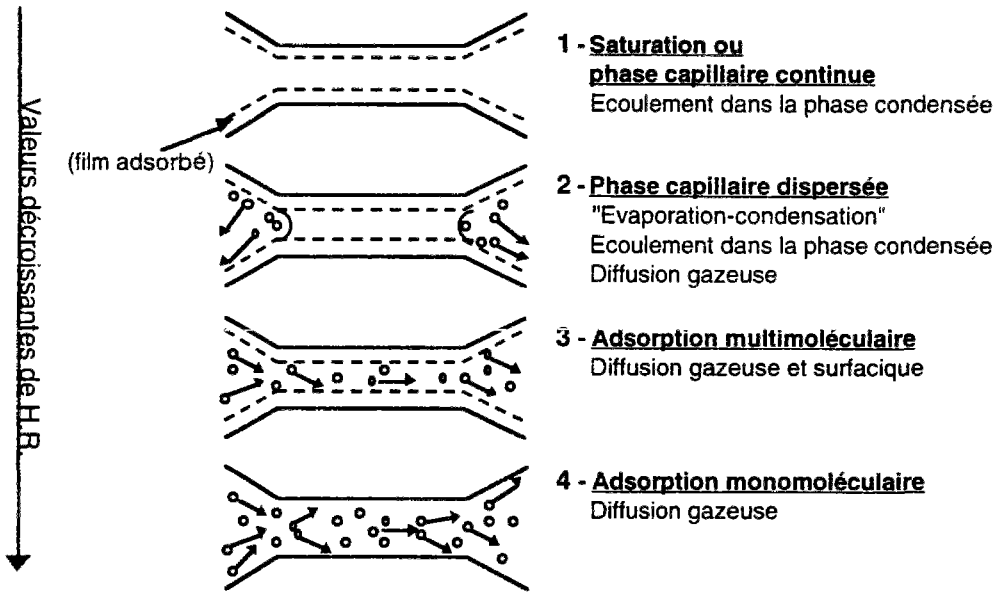


fig. 29 : Illustration des quatre types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique, suivant l'humidité relative de l'air ambiant.

II - LA MODÉLISATION DES TRANSFERTS D'HUMIDITÉ EN MILIEU POREUX

II.1 - Axes de recherches actuels

Afin de prévoir la répartition et l'évolution des teneurs en eau à l'intérieur du milieu poreux que constitue la pcd (ou le béton), de nombreux modèles de transferts d'humidité ont été développés.

Parmi les différentes approches, on peut discerner trois axes de recherches principaux.

II.1.1 - La méthode d'homogénéisation

La méthode d'homogénéisation consiste à considérer le milieu poreux comme un assemblage d'éléments microscopiques.

Elle permet alors de trouver des lois macroscopiques à partir de lois microscopiques valables à l'échelle de l'élément.

II.1.2 - L'approche microscopique de type réseau, faisant appel à la notion de percolation

Cette approche se déroule en trois étapes :

- schématisation de la microstructure du matériau poreux par un réseau plus ou moins complexe à mailles régulières de sphères (sites) connectées par des tubes cylindriques (liens),
- description du transport à travers un pore élémentaire cylindrique par une analyse microscopique (cf. § I),
- couplage des deux analyses précédentes pour obtenir une estimation des coefficients effectifs de transfert dans le matériau modèle considéré.

Les caractéristiques du réseau modèle (diamètres des capillaires, connectivités, ...) sont choisies à partir de l'image que l'on peut avoir de la microstructure réelle de la pcd d'après les résultats obtenus par des méthodes d'investigation telles qu'injection de mercure, adsorption gazeuse, microscopie et analyse d'image.

Le concept de percolation est utilisé pour décrire les processus de transfert dans le milieu poreux (avec un schéma probabiliste).
La description mathématique de la percolation met l'accent sur la notion de "seuil" ou de valeur critique d'un paramètre décrivant la connectivité.
Chaque site ou lien du réseau peut être activé avec une probabilité p. On a une percolation de sites, quand ces sites sont activés de manière aléatoire, et une percolation de liens, quand ce sont les liens qui le sont.
Dans ce réseau, on peut définir des amas constitués d'éléments voisins activés et connectés.
Quand p augmente à partir de 0, la taille de ces amas augmente.
Pour une valeur donnée de p, appelée seuil de percolation (p_c), un amas unique de taille infinie se forme ; des amas de taille finie subsistant toutefois.
Quand p augmente de p_c à 1, les amas infinis remplissent de plus en plus le réseau en reliant les éléments activés et la taille des amas finis décroît jusqu'à 0, ([76], [110], [119], [122]).

Cette approche de type réseau est très récente (DAÏAN : [102], [65], [66], [122] ; QUENARD : [69], [110] ; SALIBA : [68]) et se développe actuellement dans le sens d'une modélisation du réseau poreux de plus en plus réaliste, grâce à des méthodes d'analyse et de résolution de plus en plus performantes et sophistiquées.
On peut citer par exemple l'introduction dans ces méthodes de modélisation de la morphologie mathématique par QUENARD, et de la renormalisation (réseaux multi-échelles pour la modélisation de distributions de tailles de pores très étendues) par DAÏAN [122].

Ces modèles ont déjà donné des résultats intéressants comme, par exemple, des interprétations aux phénomènes de sorption hydrique. Ils ont ainsi mis en évidence la formation d'amas d'eau piégée, sans doute à l'origine de l'hystérésis présente entre adsorption et désorption.

Un autre intérêt de ces réseaux réside dans le calcul des paramètres macroscopiques de transfert, qu'il peut être difficile d'apprécier expérimentalement.
Ces paramètres peuvent ensuite être introduits en tant que coefficients dans des modèles macroscopiques de comportement.
Il faut toutefois noter, en ce qui concerne le coefficient de transfert qualifié de "en phase vapeur", que l'on trouve souvent des écarts relativement importants entre résultats expérimentaux (obtenus à partir d'essais mettant en fait en jeu phase vapeur et phase liquide) et valeurs calculées.

II.1.3 - L'approche à l'échelle macroscopique

Le milieu poreux est ici assimilé à un milieu continu fictif équivalent.

Les différentes phases (solide, liquide, gaz), occupant tout l'espace géométrique, se superposent et sont caractérisées par des champs continus de variables qui représentent une valeur moyenne sur un volume élémentaire représentatif (V.E.R.).

La méthode qui est généralement utilisée consiste, connaissant les coefficients de transfert, à résoudre le système d'équations couplées (GLASER, KRISHER, LUIKOV, PHILIP & DE VRIES, WHITAKER, [110], [120] ; COUSSY ; [11], [31], [168]).
Une analyse critique de différents modèles mathématiques a été exposée par BORIES, [120].

II.2 - L'hypothèse du transfert d'humidité isotherme

On se place dans le cadre du milieu poreux défini dans le Chapitre II avec les hypothèses correspondantes.

On considère donc les mouvements de la phase liquide (l) et de la phase gazeuse (g) à travers le réseau poreux de la matrice solide (s).

Le séchage de la pcd (ou du béton) est toujours un processus non isotherme, car l'eau enlevée doit s'évaporer, ce qui exige de la chaleur.
De plus, le gradient de température induit a une influence sur le processus de migration de l'eau. Cependant, nous considérerons ici que ces gradients ont un effet négligeable sur le transfert de masse.
Nous considérerons donc que T = constante et nous nous placerons dans le cadre d'un transfert isotherme.
La source de flux de masse se limitera à la non uniformité de grandeurs telles que pression ou concentration d'un constituant, à l'exclusion de tout gradient de température.

II.3 - Lois phénoménologiques du transfert d'humidité

II.3.1 - Flux d'un fluide à travers un solide poreux : la loi de DARCY

La loi de DARCY (1856) relie la vitesse d'écoulement (laminaire) d'un fluide, dans un milieu uniforme, continu et isotrope, au gradient de pression hydrostatique donnant naissance à l'écoulement :

$$\vec{v} = - k \, . \, \overrightarrow{\text{grad}\, P}$$

avec
- v : vélocité (ou vitesse) du fluide (flux en volume par unité de surface et de temps) (en $m \, . \, s^{-1}$) "vitesse de DARCY",
- P : pression hydrostatique,
- k : perméabilité au fluide du solide poreux (en $kg^{-1} \, . \, m^3 \, . \, s$). Elle dépend à la fois du fluide et du solide.

On peut définir une perméabilité (k'') qui s'exprime en $m \, . \, s^{-1}$, par :

$$k'' = \rho \, . \, g \, . \, k$$

où ρ : masse volumique du fluide (en kg . m^{-3}),
g : accélération de la pesanteur (en m . s^{-2}). (cf. *Valeurs Numériques*)

On peut également définir une perméabilité indépendante du fluide.
On définit ainsi la perméabilité intrinsèque (k') du solide poreux (en m^2) par :

$$k' = \eta . k = \frac{\eta}{\rho . g} . k'' = \frac{\nu}{g} . k''$$

où η : viscosité dynamique du fluide (en kg . m^{-1}. s^{-1}),
et $\nu = \frac{\eta}{\rho}$: viscosité cinématique du fluide (en m^2. s^{-1}).

On a alors :

$$\vec{v} = - \frac{k'}{\eta} . \overrightarrow{\text{grad } P}$$

Le flux massique (J) de fluide (par unité de surface et de temps) s'exprime (en kg . m^{-2}. s^{-1}) par :

$$\vec{J} = \rho . \vec{v}$$

La loi de DARCY peut donc aussi s'écrire :

$$\vec{J} = - \rho . k . \overrightarrow{\text{grad } P}$$

Elle exprime donc la proportionnalité du flux massique de fluide par rapport au gradient de la pression régnant au sein de ce fluide.

On définit alors la conductivité hydraulique (K) du milieu poreux (en s) par :

$$K = \rho . k$$

II.3.1.1 - Application de la loi de DARCY au transfert d'humidité dans la pcd

La loi de DARCY va s'appliquer à chacune des phases fluides présentes dans notre milieu poreux : l'eau liquide (l) et la phase gazeuse (g).

Cependant, d'après nos hypothèses, la phase gazeuse est supposée être uniformément à la pression atmosphérique, donc, pour cette phase, la loi de DARCY s'écrira :

$$\vec{J_g} = \vec{0}$$

Et, pour le transfert de l'eau liquide (en régime laminaire) à travers la matrice poreuse de la pcd (ou du béton), on aura :

$$\vec{J_l} = - \rho_l \, . \, k_l \, . \, \overrightarrow{\text{grad } P_l}$$

avec J_l : flux massique d'eau liquide (en kg . m^{-2}. s^{-1}),
P_l : pression d'eau liquide,
k_l : perméabilité à l'eau liquide du solide poreux (en kg^{-1} . m^3 . s),
ρ_l : masse volumique de l'eau liquide.

Pour les milieux poreux tels que la pcd, cette loi est en fait la loi de DARCY généralisée, car la perméabilité dépend de la teneur en eau. En effet, quand la teneur en eau diminue dans le réseau poreux, les pores qui restent remplis d'eau liquide sont de plus en plus petits, donc la perméabilité du réseau chute (d'après la loi de POISEUILLE, elle diminue avec le carré du diamètre du pore).

Les études expérimentales réalisées à ce jour montrent que la loi phénoménologique de DARCY traduit avec une bonne approximation l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux tel que la pcd (ou le béton).

II.3.1.2 - Relation entre structure poreuse et perméabilité

Il n'y a pas de relation simple entre la porosité des bétons et leur perméabilité.
Cependant, à l'échelle macroscopique, la perméabilité intrinsèque équivalente (k') (le matériau poreux étant alors assimilé à un milieu continu) est fonction des paramètres de la structure poreuse (forme, taille, interconnexion des pores, ...). Celle-ci est en particulier contrôlée par la continuité du réseau poreux.
La perméabilité intrinsèque équivalente (k') peut s'exprimer en termes de paramètres de la structure poreuse, de la façon suivante ([63], [76]) :

$$k' = d_c^2 \, . \, n \, . \, \beta'$$

où n : porosité volumique totale,
β' : facteur de "tortuosité" et de "connectivité" du réseau poreux ($\beta' < 1$). β' est étroitement lié à β (cf. § II.3.2.4),
d_c : valeur caractéristique du diamètre de pore déterminant pour le transport de l'eau liquide (diamètre du pore unique équivalent au milieu poreux).

(Le paramètre β' est une variable macroscopique qui permet de prendre en compte différentes caractéristiques microscopiques).

La littérature expose de nombreuses théories reliant la structure poreuse aux propriétés de transport dans les matériaux poreux (ces théories ont essentiellement été développées dans le domaine des roches sédimentaires) : théories KOZENY-CARMAN, loi d'ARCHIE, lois en puissance avec exposant modulable (sans base théorique, qui sont le résultat d'ajustement de courbes), etc ....

La théorie de la perméabilité de KATZ-THOMPSON (1986), (utilisée par GARBOCZI & BENTZ, [63], [76]) semble être la plus pertinente, et applicable aux matériaux à base de ciment. Celle-ci utilise une mesure de conductivité électrique ou de diffusivité (aux ions Cl^-, par exemple) et une mesure de diamètre de pore (à partir d'une expérience d'intrusion de mercure) pour prévoir la perméabilité (au sens de DARCY) à partir de la théorie de la percolation.
Le paramètre fondamental de cette théorie est le diamètre de pore critique (d_c), diamètre du plus petit pore devant être rempli pour qu'il existe un chemin continu de liquide traversant l'échantillon (lorsqu'on remplit le réseau en commençant par les plus gros pores, cf. *"intrusion de mercure"*). Dans une expérience d'injection de mercure, d_c correspond au point d'inflexion de la courbe $V_{cum.} = f(P_{Hg})$.
La perméabilité intrinsèque équivalente k' (en m^2) s'écrit, avec cette théorie, sous la forme :

$$k' = \frac{c \cdot d_c^2}{F}$$

où F : facteur de formation (F > 1)

$F = \sigma_0 / \sigma = D_0 / D$

avec σ : conductivité électrique du matériau poreux saturé par un électrolyte (solution interstitielle) de conductivité σ_0,

D_0 : diffusivité intrinsèque (ou libre) des ions (Cl^-, par exemple) dans l'électrolyte (solution interstitielle),

D : diffusivité équivalente du matériau poreux saturé.

c : constante calculée

c = 1/226.

$\sigma / \sigma_0 = D / D_0$ est l'équation de NERST-EINSTEIN.

Les processus de transport sont alors simulés par ordinateur avec diverses méthodes telles que l'algorithme de marche aléatoire (dit de "la fourmi aveugle") dans un réseau de sphères, ou avec des images digitalisées de réseau réel (dans le cas de l'intrusion de mercure, par exemple), [76].

II.3.2 - Processus diffusionnel : la loi de FICK

Dans le cas d'un processus diffusionnel, le flux n'est pas causé par des forces externes ou par des gradients de pression totale (loi de DARCY), mais il est simplement dû à un gradient de concentration.

Le fluide tend à se déplacer depuis un endroit de plus haute densité vers un endroit de moindre densité, le flux étant proportionnel au gradient de concentration.

Ceci s'exprime par la première loi de FICK (résultant de la théorie cinétique des gaz) :

$$\vec{J} = - D \cdot \overrightarrow{\text{grad } c}$$

avec J : flux massique de fluide diffusant par unité de surface et de temps (en $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$),

D : diffusivité ($m^2 \cdot s^{-1}$),

c : concentration en fluide diffusant ($kg \cdot m^{-3}$).

II.3.2.1 - Diffusion de la vapeur d'eau dans l'air

Dans le cas de la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, la loi de FICK s'écrit :

$$\vec{J_v} = - D_{v0} \cdot \overrightarrow{\text{grad } c_v}$$

avec J_v : flux massique de vapeur d'eau ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$),

D_{v0} : diffusivité moléculaire libre de la vapeur d'eau dans l'air ($m^2 \cdot s^{-1}$),

c_v : concentration en vapeur d'eau de l'air ou **Humidité Absolue** ($kg \cdot m^{-3}$).

A P_{atm}, et dans l'hypothèse de grande dilution, D_{v0} est calculé par la formule suivante ([102], [110]) :

$$D_{V0} = 21{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{P_{atm}}{P}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1{,}88} \quad (\text{en } m^2 . s^{-1})$$

où T : température absolue du système,
T_0 = 273,16 K.

A.N. : Pour T = 20 °C, $D_{V0} = 0{,}247 \cdot 10^{-4}\ m^2.s^{-1}$

Si la vapeur d'eau n'est pas très diluée dans la phase gazeuse, D_{V0} doit être corrigé par le facteur suivant ([31], [32], [102]) :

$$\frac{P_g}{P_g - P_v}$$

c_V est liée à la pression partielle de vapeur d'eau P_V par la relation suivante :

$$c_V = \frac{M \cdot P_V}{RT}$$

où M : masse molaire de l'eau,
R : constante des gaz parfaits.

La loi de FICK s'écrit alors :

$$\vec{J_v} = - D_{v0} \cdot \frac{M}{RT} \cdot \overrightarrow{\text{grad } P_v}$$

II.3.2.2 - Diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse d'un milieu poreux non saturé

La loi de FICK est aussi utilisée pour le transfert de la vapeur d'eau dans les matériaux poreux en considérant la phase gazeuse (g) présente dans le réseau poreux.
Elle s'écrit alors :

$$\vec{J_v} = - D_v \cdot \frac{M}{RT} \cdot \overrightarrow{\text{grad } P_v} \qquad (19)$$

avec J_V : flux massique de vapeur d'eau (en kg . $m^{-2}. s^{-1}$),
P_V : pression partielle de vapeur d'eau régnant dans la phase (g),
D_V : diffusivité de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse (g) (en $m^2. s^{-1}$).

Dans un milieu poreux non saturé, la vitesse de déplacement de la vapeur d'eau est inférieure à celle enregistrée dans le cas de la diffusion de vapeur d'eau dans l'air : $D_V < D_{VO}$.

II.3.2.3 - Transfert de vapeur par processus de KNUDSEN

(GERTIS, 1976 et [32], [65], [68], [102], [110])

Le processus de KNUDSEN a lieu dans le cas où le transfert des molécules de vapeur d'eau prend place dans des pores dont les dimensions sont très petites par rapport à λ (λ étant le libre parcours moyen des molécules de vapeur d'eau dans l'air).

A l'aide du nombre de KNUDSEN ($K = \lambda/2r_p$), on distingue le domaine de la diffusion libre

(K << 1) et le domaine de l'effusion (K >> 1).
Dans le premier cas, les parois n'ont pas d'influence sur les chocs mutuels entre les molécules, dans le second cas, c'est la dimension des pores qui détermine la diffusivité.

D'après la littérature, le libre parcours moyen des molécules de vapeur d'eau dans l'air (λ), à température ambiante, varie entre 800 et 1500 Å, l'ordre de grandeur utile à retenir étant $\lambda \approx 1000$ Å ([32], [102], [110]).

Or, d'après les résultats de porosimétrie au mercure, plus de la moitié du volume poreux de la pcd correspond à des pores ayant un diamètre caractéristique inférieur à λ.
En conséquence, à partir d'un certain degré de séchage, les conditions de la diffusion libre ne sont plus remplies partout ; on est alors dans le domaine de la diffusion de KNUDSEN.
Le transfert de vapeur d'eau, dans la pcd, et dans les conditions de nos expériences, relève donc pour une grande part, du domaine de transition entre diffusion libre et effusion.

L'effet KNUDSEN est pris en compte au moyen d'une diffusivité qui décroît avec le rayon poreux.
D'après la loi de KNUDSEN, pour un pore individuel de rayon (r_p), la diffusivité est approximativement donnée par :

$$D_v = \frac{D_{v0}}{1 + \frac{\lambda}{2r_p}}$$

Cette formule est en fait applicable dans tous les domaines, puisqu'elle restitue $D_V = D_{VO}$ pour $2r_p >> \lambda$. Elle peut s'appliquer à l'échelle macroscopique dans un milieu où les pores ont un rayon caractéristique r_p uniforme.

A l'échelle d'un pore, la loi de FICK va donc s'écrire :

$$\vec{J_v} = - \frac{D_{v0}}{1 + \frac{\lambda}{2\,r_p}} \cdot \frac{M}{RT} \cdot \overrightarrow{\text{grad}\, P_v}$$

L'importance des effets KNUDSEN dans le processus de diffusion de vapeur d'eau à l'échelle macroscopique dépend essentiellement du type de connexion entre les pores de tailles différentes et de la structure du réseau poreux du matériau.
Par exemple, si entre des pores larges, se trouvent des pores plus étroits dans lesquels a lieu la diffusion de KNUDSEN, ce sont ces derniers qui contrôleront le transfert.

II.3.2.4 - Relation entre structure poreuse et diffusivité

([32], [63], [65], [76], [102])

A l'échelle macroscopique, la diffusivité équivalente D_V (le matériau poreux étant alors assimilé à un milieu continu) est fonction des paramètres de la structure poreuse.

Tout d'abord, il faut tenir compte du fait que la phase gazeuse n'est pas présente dans tout le volume poreux, mais seulement dans la zone non occupée par les phases capillaire ou adsorbée.
La section réelle de passage du flux de vapeur d'eau est donc (n-θ),

où n : porosité volumique totale,
θ : teneur en eau volumique.

De plus, la trajectoire des molécules de vapeur d'eau n'est pas rectiligne, ce qui conduit à introduire un facteur de tortuosité (τ). τ est souvent pris égal à 0,5 ou 0,6.

La diffusivité équivalente (D_V) de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse (ie dans la fraction des pores non remplie par la phase condensée) s'écrit alors (DAÏAN [65], [102]) :

$$D_V = D_{VO} \cdot (n-\theta) \cdot \tau$$

Cette relation est valable seulement s'il n'y a pas d'effet KNUDSEN et quand le matériau a des tailles de pores relativement homogènes. Lorsqu'il y a des interconnexions entre pores de tailles très diverses, elle donne un coefficient trop élevé par rapport à la réalité expérimentale.
Certains auteurs utilisent cette relation, même lorsqu'il y a des effets KNUDSEN, mais ils traduisent ces effets par un très petit facteur de tortuosité τ, qui prend alors en compte la tortuosité et la connectivité du réseau poreux.
Ainsi, GARBOCZI & BENTZ utilisent pour la diffusivité équivalente la relation suivante ([63], [76]) :

$$D_V = D_{VO} \cdot n \cdot \beta$$

où β : facteur de "tortuosité" et de "connectivité" du réseau poreux ($\beta < 1$), reflétant également une éventuelle interaction entre les molécules diffusées et la surface des pores.

II.3.2.5 - Loi de FICK modifiée dans le cas monodimensionnel

Dans le cas monodimensionnel, l'équation (19) s'écrit :

$$J_v = - D_v \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{dP_v}{dx} \qquad (20)$$

où x : coordonnée spatiale.

II.3.2.6 - Notion de "perméabilité" à la vapeur

([121], [125]).

- définition

La "perméabilité" à la vapeur d'un matériau de construction, à une température donnée, est une notion utilisée, surtout en bâtiment, lorsque l'on cherche à apprécier les risques de condensation dans les parois.
Il faut cependant signaler que parler dans ce cas de "perméabilité" constitue en fait un abus de langage, puisque ce paramètre est lié ici à des processus diffusionnels.

Lorsqu'un matériau poreux, d'épaisseur (e), est placé entre deux ambiances à même température (T), mais où règnent des pressions partielles de vapeur d'eau différentes (par exemple, $P_{V2} > P_{V1}$), ce matériau est traversé, en régime permanent, par un flux massique de vapeur d'eau (J_V) allant du milieu 2 vers le milieu 1 (cf. fig. 30).

On définit la "perméabilité" à la vapeur (π_{PV1}) du matériau, pour une certaine pression partielle de vapeur d'eau (P_{V1}), par :

$$\pi_{P_{v1}} = \lim_{P_{v2} \to P_{v1}} \left(\frac{J_v \cdot e}{P_{v2} - P_{v1}} \right)$$

La valeur de cette "perméabilité" varie avec P_{v1}. En effet, dans une pcd (ou un béton) la "perméabilité", telle qu'elle est mesurée (la description de la méthode de mesure est donnée dans ce qui suit), augmente avec P_v à cause de la condensation capillaire. Ce coefficient met en fait en jeu, non seulement la vapeur d'eau, mais aussi l'eau sous forme liquide.

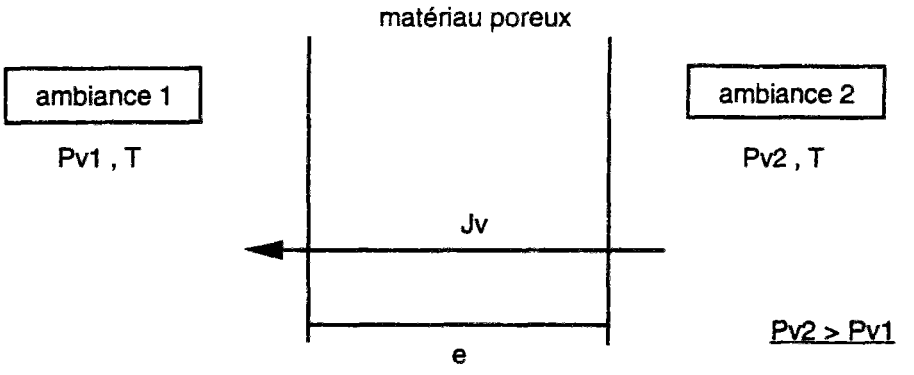


fig. 30 : Schématisation du transfert de vapeur d'eau dans un matériau poreux et des conditions d'environnement.

- la "méthode de la coupelle"

Le C.S.T.B. a développé une méthode expérimentale dite "de la coupelle" pour mesurer cette "perméabilité" à la vapeur, à une température T donnée et pour une pression partielle de vapeur d'eau définie du matériau.
Une coupelle, dont l'ambiance 1 est imposée par une solution saline saturée (cf. Annexe VIII), fermée par le matériau à étudier, est placée dans une ambiance 2 à température T et pression partielle P_{v2} contrôlées (cf. fig. 31).
On suit alors l'évolution de la masse de l'ensemble de la coupelle. Lorsque celle-ci varie linéairement, on est en régime permanent et l'on peut calculer le flux massique de vapeur d'eau (J_v) .

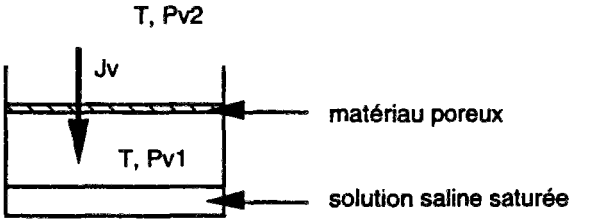


fig. 31 : Illustration de la "méthode de la coupelle".

On procède ainsi pour différentes valeurs de P_{v2}, et on trace la courbe $J_v = f(P_v)$.
π_{Pv1} est la pente de la tangente à la courbe en son point d'intersection avec l'axe des P_v (cf. fig. 32).

En fait, on assimile souvent la pente de la tangente à la pente d'un segment. La perméabilité que l'on détermine ainsi correspond à une valeur moyenne sur un certain intervalle (P_{v1}- P_{v2}) de P_v :

$$\pi_{P_{v2} - P_{v1}} = \left(\frac{J_v \cdot e}{P_{v2} - P_{v1}} \right)$$

Avec un matériau particulièrement hygroscopique tel que la pcd ou le béton, il faut que cet intervalle de P_V soit très petit, sinon cette approximation n'est pas valable.

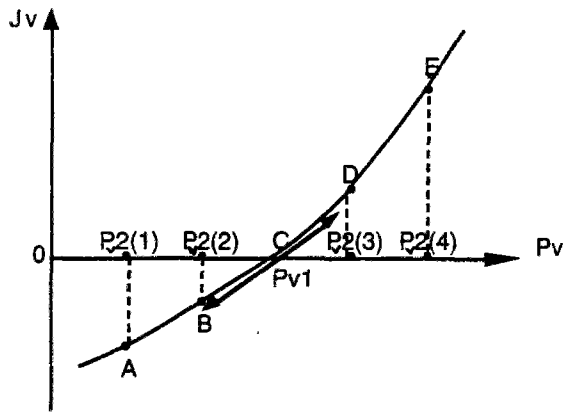


fig. 32 : Illustration de la méthode de détermination de π_{Pv1}, d'après [125].

- relation "perméabilité"-diffusivité

Dans le cas monodimensionnel, pour un matériau de faible épaisseur (e) et soumis à de faibles écarts de P_V, le gradient de pression de vapeur peut être considéré comme constant. Et, si l'on se place dans les conditions de la figure 30, l'équation (20) va s'écrire :

$$J_v = D_v \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{P_{v2} - P_{v1}}{e} \qquad (21)$$

La "perméabilité" moyenne $\pi_{(Pv1 - Pv2)}$, définie dans le domaine $P_{v1} < P_v < P_{v2}$, s'écrit donc en fonction de la diffusivité (D_v), de la manière suivante :

$$\pi_{P_{v2} - P_{v1}} = D_v \cdot \frac{M}{R.T} \qquad \text{(en s)}$$

II.4 - Description mathématique à l'échelle macroscopique du transfert d'humidité dans la pcd en régime isotherme

([17], [31], [65], [66], [68], [102]).

On se place au niveau macroscopique dans le cadre général de la mécanique et de la thermodynamique des milieux continus.

On assimile le milieu poreux à un milieu continu fictif équivalent.

On peut alors faire appel aux lois de conservation de la mécanique des milieux continus pour décrire les processus.

On considère alors les mouvements de la phase liquide (l) et de la phase gazeuse (g) à travers un milieu poreux rigide et immobile de volume moyen (V_t).

- Passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

On admet que l'on peut distinguer,à l'échelle macroscopique, ou plus précisément dans un volume élémentaire représentatif (V.E.R.), flux de liquide et flux de vapeur (bien qu'expérimentalement, on puisse seulement accéder à un flux global).

On considère que, durant le processus de transfert, il y a équilibre thermodynamique local dans un V.E.R.. Dans ce cas, les relations d'équilibre entre les paramètres hydriques h, μ et θ restent valables pendant le processus de transfert.

II.4.1 - Transfert d'humidité sous forme liquide

A l'échelle macroscopique, le flux massique de liquide (J_l) est donné par (loi de DARCY généralisée) :

$$\vec{J_l} = - \rho_l \cdot k_l \cdot \overrightarrow{\text{grad } P_l}$$

<=>

$$\vec{J_l} = - \rho_l \cdot k_l \cdot \left(\frac{\partial P_l}{\partial \theta}\right)_T \cdot \overrightarrow{\text{grad } \theta}$$

<=>

$$\vec{J_l} = - \rho_l \cdot D_{\theta_l} \cdot \overrightarrow{\text{grad } \theta} \qquad \text{avec} \quad D_{\theta_l} = k_l \cdot \left(\frac{\partial P_l}{\partial \theta}\right)_T$$

où ρ_l : masse volumique de l'eau liquide,
P_l : pression d'eau liquide,
k_l : perméabilité à l'eau liquide du solide poreux,
$D_{\theta l}$: coefficient de transfert de masse d'eau liquide,
θ : teneur en eau volumique,
T : température absolue à laquelle s'effectue le transfert.

Le coefficient ($D_{\theta l}$) résulte du passage à l'échelle macroscopique dans un V.E.R., il intègre la variabilité du coefficient local, l'influence de la géométrie du réseau poreux du matériau, etc ...

II.4.2 - Transfert d'humidité sous forme vapeur

A l'échelle macroscopique, le flux massique de vapeur (J_v) est donné par la loi de FICK modifiée.
Il peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\vec{J_v} = - \rho_{vs} \cdot D_{h_v} \cdot \overrightarrow{\text{grad } h}$$

<=>

$$\vec{J_v} = - \rho_{vs} \cdot D_{h_v} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_T \cdot \overrightarrow{\text{grad } \theta}$$

<=>

$$\vec{J_v} = - \rho_l \cdot D_{\theta_v} \cdot \overrightarrow{\text{grad } \theta} \qquad \text{avec} \quad D_{\theta_v} = \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \cdot D_{h_v} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_T$$

où ρ_{vs} : masse volumique de la vapeur saturante,
D_{hv}, $D_{\theta v}$: coefficients de transfert de masse de vapeur d'eau,
h : humidité relative.

Le coefficient ($D_{\theta V}$) résulte du passage à l'échelle macroscopique dans un V.E.R., il intègre la variabilité du coefficient local, l'influence de la géométrie du réseau poreux du matériau et les échanges avec la phase liquide continue ou non.

II.4.3 - Equation générale du transfert de masse en régime isotherme

On suppose que les deux flux massiques, liquide et vapeur, s'ajoutent (PHILIP & DE VRIES, 1957) :

$$\vec{J}_{global} = \vec{J}_l + \vec{J}_v$$

On a donc :

$$\overrightarrow{J_{global}} = - \rho_l \cdot D_\theta \cdot \overrightarrow{grad\ \theta} \qquad \text{avec} \quad D_\theta = D_{\theta_l} + D_{\theta_v}$$

où J_{global} : flux massique global (en $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$),
ρ_l : masse volumique de l'eau liquide (en $kg \cdot m^{-3}$),
θ : teneur en eau volumique (en $m^3 \cdot m^{-3}$).

L'équation peut aussi être écrite :

$$\overrightarrow{J_{global}} = - D \cdot \overrightarrow{grad\ c} \qquad \text{avec} \quad D = D_\theta \quad c = \rho_l \cdot \theta$$

où c : concentration d'humidité (en $kg \cdot m^{-3}$),
D : coefficient global de transfert de masse ou diffusivité hydrique (en $m^2 \cdot s^{-1}$).

L'équation de continuité du transfert d'humidité isotherme est donnée par la relation de conservation de la masse d'eau (la variation du flux d'humidité est égale à la masse d'humidité accumulée dans le matériau) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \text{div}\ \overrightarrow{J_{global}}$$

avec t : temps.

Vu l'expression du flux, cette équation de continuité va s'écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}\ [D \cdot \overrightarrow{grad\ c}]$$

ou

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div}\ [D \cdot \overrightarrow{grad\ \theta}]$$

ou

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \text{div}\ [D \cdot \overrightarrow{grad\ W}]$$

La diffusivité hydrique (D) dépend de la teneur en eau (ou de l'H.R.) du matériau ([11], [28], [64]).
Des ordres de grandeur des variations de ce coefficient (D) sont donnés dans la littérature. On peut lire ainsi que D varie au moins de 1 à 15 entre un béton humide et un béton sec. On trouve aussi que le coefficient D décroît d'un facteur 20 quand h diminue de 0,9 à 0,6 et qu'au-dessous de h = 0,6, D reste sensiblement constant, ([12], [28]). D passerait de $2{,}2.10^{-6}$ à $5{,}5.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$.
D'autre part, D dépend naturellement de la composition de la pcd (ou du béton), en particulier du rapport E/C, ainsi que du mode de conservation des éprouvettes (D peut varier de trois ordres de grandeur, voire plus).

L'équation générale non linéaire du transfert de masse en régime isotherme s'écrit donc (avec la variable W) sous la forme suivante (équation de diffusion):

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \operatorname{div} [D(W) \,.\, \overrightarrow{\operatorname{grad} W}] \qquad (22)$$

Si l'on raisonne en géométrie plane et dans le cas d'un transfert monodimensionnel, cette équation s'écrit :

$$\partial_t W = \partial_x [D(W) \,.\, \partial_x W] \qquad (23)$$

où x : coordonnée spatiale.

Références Bibliographiques du Chapitre III :

[8], [9], [11], [12], [17], [26], [28], [30], [31], [32], [34], [37], [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [74], [76], [77], [83], [84], [85], [86], [102], [110], [119], [120], [121], [122], [125], [168].

QUATRIEME PARTIE

- **Etude Expérimentale** -

Sommaire

- **Présentation**
- **Chapitre I** : Investigation de la Structure Poreuse des Matériaux Durcis
- **Chapitre II** : Expériences de Sorption de Vapeur d'Eau sur Pcd et Bétons Durcis
  - Mise au point d'un Mode Opératoire -
- **Chapitre III** : Description des Expériences de Gammadensimétrie sur Matériaux Durcis

PRESENTATION

I - OBJECTIF

L'objectif de notre étude expérimentale est de caractériser au mieux, d'un point de vue microstructural et hydrique, différentes pâtes de ciment et différents bétons.

II - FORMULATIONS DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

En tout, 6 formulations ont été testées, 3 pâtes de ciment et 3 bétons, séparées en 2 séries :

- **Série n° 1** (à partir de ciment CPA HP de la Frette) :

  - **Formulation "B"** : E/C = 0,45,
  - **Formulation "C"** : E/C = 0,45.

La formulation "B" est celle d'un béton classique de structure et la formulation "C" est celle de la pâte correspondante (c'est-à-dire de même composition que le béton "B", mais sans granulat).

- **Série n° 2** (à partir de ciment CPA 55 HTS du Teil) :

  - **Formulation "BO"** : E/C = 0,487,
  - **Formulation "CO"** : E/C = 0,348,
  - **Formulation "BH"** : E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018,
  - **Formulation "CH"** : E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018.

La formulation "BO", est celle d'un béton ordinaire, tandis que "BH" est un Béton à Très Hautes Performances (cf. Deuxième Partie, Chap. IV). Ces formulations de béton ont déjà fait l'objet de recherches au L.C.P.C., en particulier par de DE LARRARD ([72], [112]).
Le rapport E/C des pâtes "CO" et "CH" est inférieur à celui des bétons correspondants, car il a été ajusté, lors de la fabrication, de telle sorte d'obtenir des maniabilités équivalentes entre pâte et béton.

Les caractéristiques des pâtes et des bétons (formulations, composants anhydres, matériaux frais, ...) sont données en Annexes IX et X pour les Séries n° 1 et n° 2 respectivement.

Dans la suite de notre travail, nous appelerons matériaux ordinaires les formulations "B", "C", "BO" et "CO" et matériaux T.H.P. les formulations "BH" et "CH".

III - CONTENU DE L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Notre travail de recherche s'est organisé autour d'une importante étude expérimentale dont les principales étapes sont rassemblées dans l'organigramme du schéma 3.

On peut lire dans cet organigramme, *(en grisé)*, les principaux types d'expériences réalisées, chronologiquement, en fonction de la maturité des matériaux.

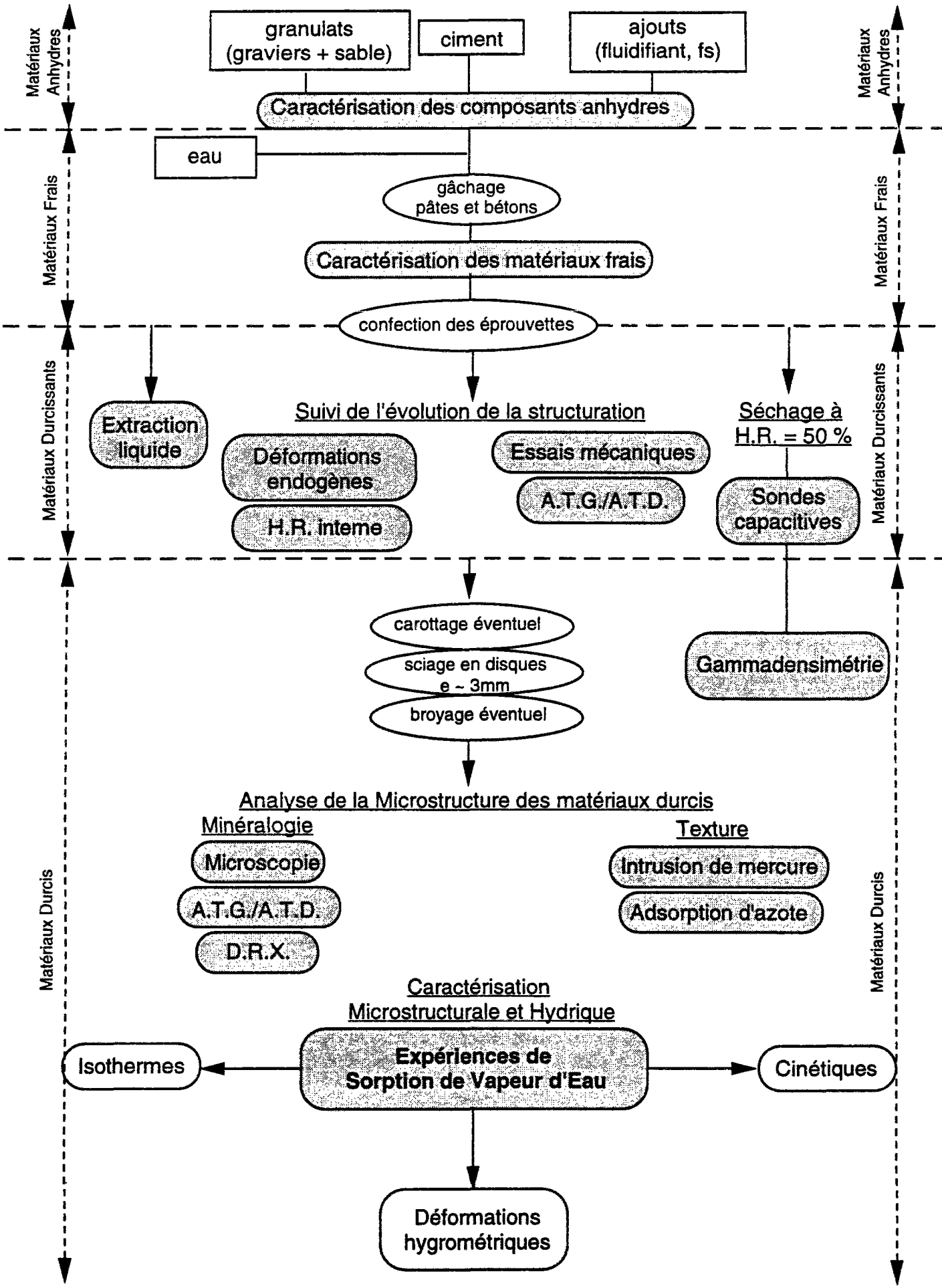


schéma 3 : Organigramme des expériences réalisées.
Principales étapes de l'étude expérimentale.

III.1 - Caractérisation des composants anhydres

Les composants anhydres entrant dans la formulation des différents bétons et pâtes de ciment testés ont été caractérisés d'un point de vue chimique, physique et mécanique.

En particulier, la composition potentielle des ciments utilisés (teneurs en C_3S, C_2S, C_3A,...) a été calculée à partir de l'analyse chimique du ciment anhydre en appliquant la formule de BOGUE (décrite en Annexe VI).

III.2 - Caractérisation des matériaux frais

Sur les matériaux frais, différentes caractéristiques ont été déterminées, notamment :

- l'affaissement au cône d'ABRAMS (selon la norme NF P 18-451) pour les bétons uniquement,
- la masse volumique,
- la teneur en eau (brûlage à l'alcool et étuvage à T = 105 °C pendant 24 heures),
- le temps de prise mesuré à l'aiguille de VICAT (uniquement pour les pâtes de ciment).

III.3 - Suivi de l'évolution de la structuration des matériaux

Une fois les éprouvettes confectionnées, nous avons suivi l'évolution de la structuration des matériaux pendant la phase de durcissement.

Ce contrôle a été effectué uniquement sur la Série n° 2 (à l'exception de l'analyse de la phase liquide). Il regroupait :

- les essais mécaniques pratiqués sur les bétons aux échéances de 7, 28 et 90 jours pour la détermination des caractéristiques mécaniques, module d'YOUNG (E) et résistance caractéristique à la compression (f_c), et le suivi de leur évolution au cours du temps,

- les analyses thermiques, thermogravimétries (A.T.G.) et analyses thermiques différentielles (A.T.D.), réalisées sur les bétons aux mêmes échéances que précédemment, permettant notamment le suivi de l'évolution des taux d'hydratation et de carbonatation, et d'une manière plus générale l'identification des différents produits formés,

- la mesure des déformations endogènes libres, au rétractomètre, dès le démoulage (à l'âge d'un jour) et pendant 2 ans,

- la mesure de l'Humidité Relative interne par sondes hygrométriques et par sondes capacitives,

- l'analyse de la phase liquide interstitielle, après extraction mécanique (concentrations ioniques, ...).

III.4 - Analyse de la microstructure des matériaux durcis

III.4.1 - Minéralogie

L'analyse minéralogique des pcd et des bétons durcis a été réalisée à partir :

- de l'analyse chimique des composants anhydres et de la phase liquide interstitielle extraite,
- des analyses thermiques (A.T.G./A.T.D.),
- de la détermination des espèces présentes par diffractométrie des rayons X (D.R.X.),
- du dosage du CO_2 (attaque par HCl et mesure du volume de CO_2 dégagé),
- de spectrométrie Infra Rouge (I.R.).

L'examen de la microstructure a été réalisé par microscopie optique par lumière réfléchie sur surfaces polies et par Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) sur fractures (électrons secondaires) et sur sections polies (Electrons Rétro-Diffusés E.R.D.).

III.4.2 - Texture

L'investigation de la texture (détermination de la porosimétrie et de la surface spécifique) a été effectuée sur les matériaux durcis, préalablement séchés et dégazés, par des méthodes classiques telles que :

- intrusion de mercure,
- adsorption d'azote.

III.5 - Caractérisation texturale et hydrique des matériaux durcis : analyse des isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau

Les expériences de sorption de vapeur d'eau, à partir de matériaux quasi saturés, à T = 23 °C, sont le point-clé de notre étude expérimentale.
En particulier, l'exploitation des isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, obtenues au cours des expériences **1000 B**, **3000 C**, **4000 BO, CO, BH et CH**, permettra la caractérisation texturale et hydrique de nos matériaux durcis.

III.6 - Analyse du comportement hydrique - Application au séchage des structures

III.6.1 - Analyse des cinétiques de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau

Au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau, il est possible aussi d'analyser les cinétiques, c'est à dire de suivre les processus de transfert hydrique au cours du temps. Cette analyse a été réalisée dans le cadre des expériences citées au § III.5.

L'exploitation des cinétiques conduit en particulier au calcul de la diffusivité hydrique (D) en fonction de l'humidité relative.

III.6.2 - Calcul de la perméabilité

Nous calculerons, pour nos pcd, la perméabilité intrinsèque équivalente (k'), donnée par la formule de KATZ - THOMPSON, à partir de valeurs de diffusivité aux ions Cl^- issues de la littérature et de valeurs de diamètre de pore obtenues expérimentalement par porosimétrie au mercure.

III.6.3 - Répartition de la teneur en eau

La répartition de la teneur en eau et son évolution dans le temps ont été déterminées au cours du séchage monodimensionnel à H.R. = 50 % et à T = 20 °C d'éprouvettes de nos matériaux durcis, par les techniques suivantes :

- gammadensimétrie, dans le cas du séchage par les deux faces planes, de cylindres préalablement préservés de la dessiccation (pendant deux ans), pour les formulations de la Série n °2,

- sondes capacitives, dans le cas du séchage de prismes par une seule face, dès l'âge d'un jour, pour les bétons "BO" et "BH".

III.6.4 - Mesure des déformations hygrométriques libres des matériaux durcis

Au cours d'expériences de sorption de vapeur d'eau, il est possible aussi de suivre les déformations diamétrales de disques de pcd et de béton durci. On obtient alors les déformations hygrométriques (en fonction de l'humidité relative) libres de nos matériaux, à T = 23 °C. C'est ce qui a été réalisé dans le cadre des expériences **5000** avec les formulations de la Série n °2

IV - CONFECTION ET CONSERVATION DES ÉPROUVETTES ET DES ÉCHANTILLONS

IV.1 - Confection et conservation des éprouvettes

(cf. Annexes IX et X pour les Séries n° 1 et n° 2 respectivement).

Les matériaux frais sont coulés dans des moules cylindriques ou prismatiques de tailles variables suivant les essais qui sont à réaliser ultérieurement.

Après démoulage (sauf pour les éprouvettes destinées aux mesures d'H.R. interne par capteur hygrométrique), les éprouvettes sont conservées préservées des échanges hydriques avec le milieu environnant, c'est à dire à E/C constant, jusqu'aux carottages, sciages ou essais éventuels.

Ceci est obtenu, pour la Série n° 1, en enveloppant les cylindres dans des pochettes en plastique.

En ce qui concerne la Série n° 2, des mesures à long terme devant être réalisées sur des éprouvettes protégées des échanges hydriques (déformations endogènes, par exemple), le dispositif d'étanchéité adopté consiste à recouvrir la surface des éprouvettes de film étirable étanche et de feuilles d'aluminium autocollantes (l'enrobage des éprouvettes avec de l'aluminium est préconisé par ATTOLOU & al., [108]).
Les éprouvettes de la Série n° 2 sont donc recouvertes d'une feuille d'aluminium, lorsqu'il s'agit uniquement de conservation de courte durée en vue de la préparation d'échantillons pour des essais ultérieurs et de deux feuilles, lorsqu'elles sont destinées à subir en l'état des expériences à long terme.
On pèse toutefois régulièrement les éprouvettes, afin de contrôler ainsi l'efficacité de la protection (absence effective de séchage) et de détecter les éventuelles pertes d'eau par évaporation.

Toutes les éprouvettes sont stockées dans une salle climatisée à T = 20 °C ou à T = 21 °C et à H.R. = 50 %.

IV.2 - Préparation et conservation des échantillons

Les diverses opérations de carottage, sciage et broyage, pour la préparation des échantillons destinés aux différents essais, sont effectuées sur des matériaux durcis âgés d'au moins 5 mois, afin d'opérer sur un matériau mature ayant accompli l'essentiel de son hydratation.

En particulier, les échantillons destinés à la caractérisation de la microstructure et aux expériences de sorption de vapeur d'eau sont préparés par sciage à partir de cylindres de matériaux durcis.
Ces cylindres sont sciés, sous eau et à la scie à diamant, perpendiculairement à leur axe, en disques de quelques millimètres d'épaisseur (entre 2 et 5 mm).
Les échantillons sont, à partir de ce stade, conservés dans une ambiance à H.R. = 100 % (les expériences de sorption de vapeur d'eau sont réalisées à partir d'échantillons "saturés") sans immersion afin d'éviter tout risque de détérioration des échantillons (cf. Chap. II, § IV.4), dans des dessiccateurs, au-dessus d'eau distillée.
Les dessiccateurs sont installés dans une salle climatisée à T = 21 °C et à H.R. = 50 %.

Si nécessaire, des broyats sont préparés à partir de ces disques dans le cas des pcd, mais seulement immédiatement avant le lancement de l'expérience pour éviter les éventuelles altérations pendant un stockage à l'état de broyat de taille millimétrique.

CHAPITRE I

Investigation de la Structure Poreuse des Matériaux Durcis

I - OBJECTIF

Pour les besoins de notre étude, et même de manière générale, il est indispensable de caractériser de la façon la plus exacte possible la structure poreuse (texture) des pâtes de ciment et des bétons durcis.

Dans ce but, différents paramètres doivent être mesurés, dont les principaux sont les suivants (cf. Deuxième Partie, Chap. III) :
- volume poreux (V_p),
- porosité volumique totale (n),
- rayon moyen ($r_{pmoy.}$) des volumes (ou des surfaces) de pores,
- distribution poreuse : répartition du volume (ou de la surface) des pores en fonction de leur rayon (courbe : $\Delta V_p / \Delta r_p = f(r_p)$),

paramètres que l'on peut regrouper sous le terme de porosimétrie, ainsi que
- surface spécifique (S_S).

II - TECHNIQUES D'INVESTIGATION

Les techniques d'investigation de la texture des matériaux poreux sont nombreuses.
Les principales sont citées dans le tableau 4.

Catégorie	Technique
Analyse d'images	Microscopie Optique (visible, U.V, ...) *(P)* M.E.B. *(P)*
Diffraction	S.A.X.S. S.A.N.S.
Dynamique des fluides	Perméamétrie (ex : à air, "méthode de BLAINE")
Hydrostatique	Intrusion de Mercure Pycnométrie aux gaz (He) et aux liquides *(P)*
Calorimétrie	Thermoporométrie Microcalorimétrie d'adsorption
Adsorption/Condensation	Adsorption de gaz ou de vapeurs (N_2, He, Ar, Kr, H_2O, ...)

(P) : porosimétrie uniquement

tableau 4 : Principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux.

La technique doit être choisie naturellement en fonction du (ou des) paramètre(s) à mesurer, car si la plupart des méthodes donne accès à l'ensemble des paramètres, chacune le fait toutefois avec plus ou moins de précision, suivant le paramètre considéré.

De plus, le choix doit aussi être conditionné par la gamme de tailles de pores à étudier (cf. schéma 4).

La pcd (ou le béton durci) ayant une distribution de tailles de pores très étendue (cf. Deuxième Partie, Chap. III), il sera nécessaire de faire appel à différentes méthodes pour caractériser les différentes

gammes de pores, car aucune technique n'est capable à elle seule de couvrir un tel domaine (cf. Cinquième Partie, Chap. II et III).

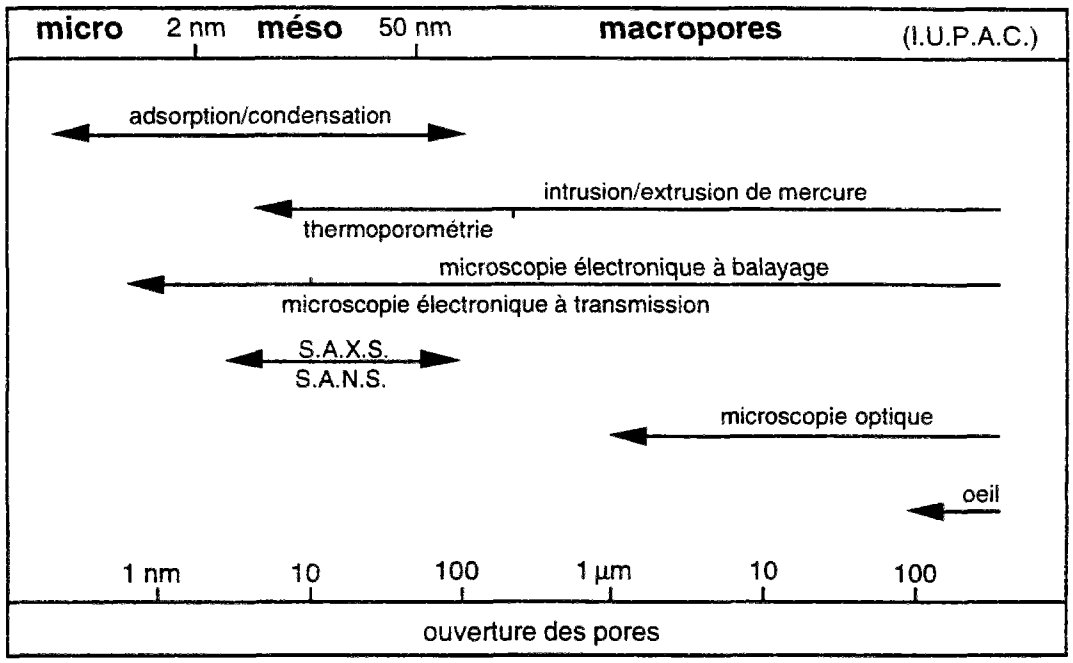


schéma 4 : Domaine d'utilisation des principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux.

Les techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation texturale des pcd et éventuellement des bétons durcis sont la porosimétrie au mercure et l'adsorption d'azote (cette dernière l'étant notamment pour la détermination de la surface spécifique).
Ces techniques sont faciles d'emploi et l'essai à proprement parler est très rapide, cependant elles nécessitent le séchage et le dégazage préalables des échantillons, ce qui, comme nous allons le voir, est problématique et complique l'interprétation des résultats obtenus.

III - DÉFAUTS GÉNÉRAUX DES TECHNIQUES NÉCESSITANT UN SÉCHAGE PRÉALABLE

Une mesure précise des divers paramètres texturaux est en fait très difficile à obtenir et la mesure est, dans la plupart des cas, réalisée au cours d'essais destructifs.

Le problème majeur que présentent les méthodes classiques d'investigation est que l'eau résiduelle ainsi que les gaz et vapeurs contenus dans les pores d'un matériau tel que la pcd doivent être enlevés par un séchage et un dégazage préalables de l'échantillon avant la mesure proprement dite, afin que l'ensemble des pores soit accessible.

Or, le résultat de l'investigation de la texture peut être très dépendant du prétraitement appliqué (durée ou intensité du séchage, ...), ce qui rend difficile l'interprétation des valeurs obtenues.

Ainsi, la porosité et la surface spécifique B.E.T. "équivalente" (déterminées par adsorption d'azote) d'un solide microporeux peuvent aisément varier de ± 30 %, selon la procédure adoptée. LITVAN, en 1976 [155], a mesuré des surfaces allant de 70 à 249 $m^2.g^{-1}$ sur des pcd, [160].

De telles variations peuvent avoir pour origines :
- un séchage insuffisant a pour conséquence de réduire l'accès au réseau poreux et conduit à des valeurs sous-estimées de porosité et de surface,
- un séchage trop poussé peut conduire à des modifications de la microstructure du matériau, [39], [137]. Il peut ainsi engendrer des retraits momentanément irréversibles et donc un resserrement du réseau poreux (collapsus des particules solides ; la réouverture des pores ne se produira qu'après ré-exposition à la vapeur d'eau, FELDMAN, 1974), des microfissures (ce qui influence d'éventuelles mesures de perméabilité, [77]), une altération des hydrates et une perte d'eau chimiquement liée, [73].

Enfin, durant l'essai lui-même, l'échantillon peut aussi subir des changements structuraux. On peut par exemple craindre, dans le cas de l'injection de mercure, une création de contraintes non isotropes altérant la microstructure et provoquant par exemple l'élargissement de certains goulots du réseau poreux ou une compression de l'échantillon de matériau, à des pressions élevées de mercure, [39], [44], [77], [137].

Au total, il faut donc s'attendre à ce que les résultats obtenus par ces techniques ne donnent pas une image parfaitement réelle du matériau vierge. Les mesures refléteront donc un matériau altéré et non le matériau initial.
En fait, l'essentiel à retenir est que les techniques utilisant un prétraitement fourniront les caractéristiques texturales du matériau "sec", avec ce que cela signifie du point de vue déformations de retrait et structure des hydrates.
L'état "sec", pour une pcd ou un béton durci, n'a en aucun cas une définition absolue, sa définition est toujours relative au mode de séchage adopté. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de notre travail (cf. § V).

Face aux nombreuses techniques de caractérisation de matériaux "secs" (microscopie classique, intrusion de mercure, perméamétrie, adsorption gazeuse, ...), il existe quelques techniques d'investigation autorisant le travail en présence de la phase liquide interstitielle du matériau. Il s'agit de certaines techniques de microscopie (par exemple, le microscope "environnemental" à haute tension utilisé par JENNINGS, mais qui, de par sa résolution, est plus adapté à la détection des microfissures ou des particules d'hydrates, qu'à l'analyse de la texture, [36]), la R.M.N. du deutéron (qui permet la détermination de la surface spécifique accessible à l'eau sans séchage préalable du matériau, MAGGION & al. [160], [167] et YOUNG), la thermoporométrie et la diffusion aux petits angles des rayons X (S.A.X.S.) ou des neutrons (S.A.N.S.).

Nous allons décrire brièvement dans ce qui suit les caractéristiques de la thermoporométrie et des méthodes S.A.X.S. et S.A.N.S..

IV - TECHNIQUES D'INVESTIGATION EN PRÉSENCE DE LA PHASE LIQUIDE

IV.1 - La thermoporométrie

La thermoporométrie est une technique de caractérisation texturale (n, S_S, distribution poreuse) basée sur l'analyse thermique du changement de phase liquide/solide de l'eau (supposée pure) des

pores du matériau : la température de fusion de la glace s'abaisse quand on est dans un milieu confiné. Cette diminution de température peut atteindre 20 °C dans des pores de taille 20 Å.

Cette technique présente l'avantage de permettre l'investigation de matériaux humides (donc de la pcd dans son état vierge) grâce à l'eau initialement présente dans ce type de matériau, sans séchage préalable à la mesure.

Elle permet la détection des pores dont la taille est comprise entre 20 et 1000 Å (donc essentiellement des mésopores), mais pas celle des micropores dont l'eau ne change pas d'état.

Avec cette méthode, on ne mesure pas l'ouverture, mais la taille interne des pores (contenant de l'eau), y compris celle des pores dits "fermés" (s'il y en a ; pour la pcd, il s'agit plutôt de pores très difficilement accessibles par d'autres techniques). Un autre avantage que présente la thermoporométrie réside donc dans l'absence de problème d'accessibilité au réseau poreux, mais en contre partie, la description du réseau poreux ainsi obtenue ne peut donc pas être directement reliée aux propriétés de transfert ou de sorption hydrique au sein du matériau.

La thermoporométrie est une technique encore peu pratiquée.

IV.2 - Les techniques S.A.X.S. et S.A.N.S.

([52], [53], [81], [96], [97], [160])

La diffusion aux petits angles des rayons X (S.A.X.S.) ou des neutrons (S.A.N.S.) est une technique qui utilise le fait que la phase liquide ou gazeuse contenue dans les pores du matériau a une densité électronique (respectivement de noyaux) différente de la phase solide. Ceci entraîne une diffraction du faisceau incident de rayons.

Cette méthode présente les mêmes caractéristiques que la précédente (pas de séchage préalable, pas de problème d'accessibilité, détection des pores fermés).

On a ainsi accès à la porosimétrie des solides (spectre poreux, forme des pores) à n'importe quelle H.R., la gamme de tailles de pores explorée se situant entre 5 et 300 Å. Cette technique présente donc l'avantage de permettre l'étude de la microporosité.

Cette technique permet aussi la mesure de la surface spécifique en fonction de l'humidité relative régnant dans le matériau, dans le domaine 0 < H.R. < 100 % (d'après POROD, le pouvoir diffusant d'un corps poreux peut être exprimé en fonction de la surface spécifique). WINSLOW fut le premier à utiliser la méthode S.A.X.S. pour mesurer la surface spécifique d'une pcd, [81].

Les méthodes S.A.X.S. et S.A.N.S. présentent de plus des avantages bien spécifiques. Elles permettent d'appréhender les caractéristiques interfaciales telles que dimension et mode d'agrégation des particules colloïdales (en plus de la forme et des dimensions des pores) et rugosité et d'en déduire le caractère fractal du matériau exploré (dimension fractale, type fractal de masse ou de surface).

Toutefois, ces méthodes sont limitées par les difficultés d'interprétation quantitative de la fonction de diffusion dans le cas des systèmes hétérogènes. Il est en particulier encore très difficile d'accéder à la distribution réelle des tailles de pores d'une pcd, à cause de la complexité du matériau. De plus, cette technique "pointue" est lourde à mettre en œuvre et reste difficile d'accès (notamment la S.A.N.S.).

Aussi, vu qu'à l'heure actuelle, les méthodes permettant des mesures à une humidité relative donnée ne sont pas assez développées ou fiables pour apporter autant de renseignements que les méthodes classiques, ces dernières restent souvent la seule et bien utile possibilité offerte.

Dans les paragraphes suivants, nous allons donc décrire les deux types de mesures classiques (ie nécessitant un séchage préalable) les plus courantes, et que nous avons utilisées pour caractériser nos matériaux :

- la porosimétrie par injection de mercure (§ VI),
- la porosimétrie et la détermination de la surface spécifique par adsorption d'azote et application de la méthode B.E.T. (§ VII).

V - CHOIX DU PRÉTRAITEMENT

Le prétraitement appliqué doit naturellement être efficace, mais aussi reproductible. On doit par exemple pouvoir peser l'échantillon de manière reproductible dans l'état "sec" adopté.
Le séchage doit être aussi effectué de manière homogène dans l'échantillon (ce qui est en fait une condition difficile à réaliser avec nos matériaux, vu la lenteur des processus de transfert).

D'autre part, ce traitement préalable doit être le moins "dommageable" possible.
Ainsi par exemple, le matériau doit pouvoir supporter, sans altération et sans perte de solide, d'être en équilibre avec le vide lorsque la technique l'exige.

Pour les pcd et les bétons, il n'existe absolument pas d'état "sec" de référence, il n'existe que des conventions, que l'on se fixe pour les besoins des expériences et des calculs (teneurs en eau, paramètres texturaux, degrés d'hydratation ou autres). Ces états "secs" conventionnels résultent des modes de séchage dont on dispose et qui sont définis eux aussi de manière quasi arbitraire. Les plus couramment utilisés sont :

- le "séchage D" : mise en équilibre à la pression de vapeur de la glace portée à - 79 °C ([5], [21], [53], [67], [82]),
- l'étuvage à T = 105 °C, pendant des durées variables ([15], [19], [53], [58], [81]).

Ces modes de séchage fixent ainsi la limite conventionnelle entre eau évaporable et eau non évaporable adoptée pour les bétons et les pcd (cf. Deuxième Partie, Chap. III, § V.2).

Il est toutefois intéressant de noter qu'au lieu de sécher directement l'échantillon pour retirer l'eau résiduelle, certains auteurs préconisent une procédure d'échange de la phase liquide du matériau avec un solvant (méthanol, pentane ou propanol, par exemple) puis, d'évaporation de ce solvant (PARROTT ; [39] ; [137] ; [155]).

V.1 - Choix de la température

La température choisie pour effectuer le prétraitement et donc conduire à l'état "sec" adopté est très importante. Une température élevée, souvent adoptée par les expérimentateurs pour accélérer la vitesse de séchage de l'échantillon, est susceptible de produire des modifications non souhaitées (frittage ou activation, déshydratation, ...).

L'analyse thermique constitue une bonne méthode pour appréhender les effets de la température sur les matériaux. On peut ensuite choisir en connaissance de cause la température à laquelle on effectuera le séchage.

La température T = 105 °C, si souvent adoptée pour sécher les pcd et les bétons (et même pour des procédures standard de séchage), avait été en fait adoptée à l'origine uniquement pour les ciments anhydres qu'une telle température n'altérait pas.
Cependant, il n'en va pas de même pour les matériaux hydratés. A cette température, le matériau subit déjà des dommages internes. En effet, des auteurs ont constaté dans ce cas une résistance à la flexion plus faible, [14] et des modifications de la structure poreuse, [47]. A cette température, on perd une partie de l'eau des hydrates. On sait désormais qu'à T = 80 °C, on déshydrate le gypse et l'ettringite. La température où commence la déshydratation des C-S-H est mal connue et est dépendante de l'H.R., mais à T = 105 °C, on est sûr de déshydrater aussi les C-S-H. Ainsi, une perte irréversible de surface spécifique (≤ 8 %), a été mesurée par S.A.X.S. sur une pcd, lors du séchage à T = 105 °C, alors que lors du séchage à température ambiante, la perte de surface est réversible : on retrouve la surface initiale après re-saturation de l'échantillon séché, [53], [137].

Nous avons ainsi constaté expérimentalement l'influence de l'élévation de la température jusqu'à T = 105 °C sur nos pcd.
Deux échantillons de pcd "CO" ont subi une analyse thermique différentielle (A.T.D., cf. Annexe XI) après séchage à T = 40 °C et à T = 105 °C, respectivement.
Les pics obtenus alors pour C-S-H dans les deux expériences sont différents (pic moins marqué dans le second cas) et sont enregistrés à des températures distinctes (157,8 °C et 227,6 °C, respectivement) (cf. fig. 33 et 34).
De même, pour trois échantillons de pcd "CH" portés préalablement à T = 20 °C, T = 40 °C et T = 105 °C, les pics d'A.T.D. sont obtenus pour 145,9 °C, 153,6 °C et 221,8 °C respectivement (cf. fig. 35, 36 et 37).
Ceci démontre que les produits C-S-H analysés dans les différents cas ne sont pas les mêmes suivant la température à laquelle ils ont été traités au préalable. Plus le matériau est séché à une température élevée, plus le pic est atténué et obtenu à une haute température. Ce sont en effet des C-S-H préalablement déshydratés dont la courbe d'analyse thermique est enregistrée et qui sont alors décomposés à une température plus élevée.

Il faut conclure de tout cela que l'on peut sans doute porter un échantillon de pcd ou de béton durci à une température allant jusqu'à T = 70 °C, sans dommage.
Cependant, par précaution, pour le séchage préalable à nos essais de microstructure, nous travaillerons à température ambiante ou à T = 40 °C, lorsque nous aurons besoin d'accélérer la cinétique, afin d'être assurés que le matériau ne subisse pas trop de modifications et que l'eau chimiquement liée ne soit pas touchée.

V.2 - Modes de séchage adoptés pour nos échantillons

Conformément aux critères que nous avons définis ci-dessus, nos échantillons seront séchés, préalablement aux mesures de caractérisation texturale par les méthodes classiques (porosimétrie au mercure et adsorption d'azote), de l'une des manières suivantes :

- séchage sous vide primaire (en présence de gel de silice), à température ambiante ou à T = 40 °C,
- cryosublimation sous vide (3 à 4. 10^{-2} torrs), à température ambiante (en présence d'un piège à vapeur d'eau), [87], [98].

Ces deux méthodes conduisent quasiment aux mêmes résultats, [87].

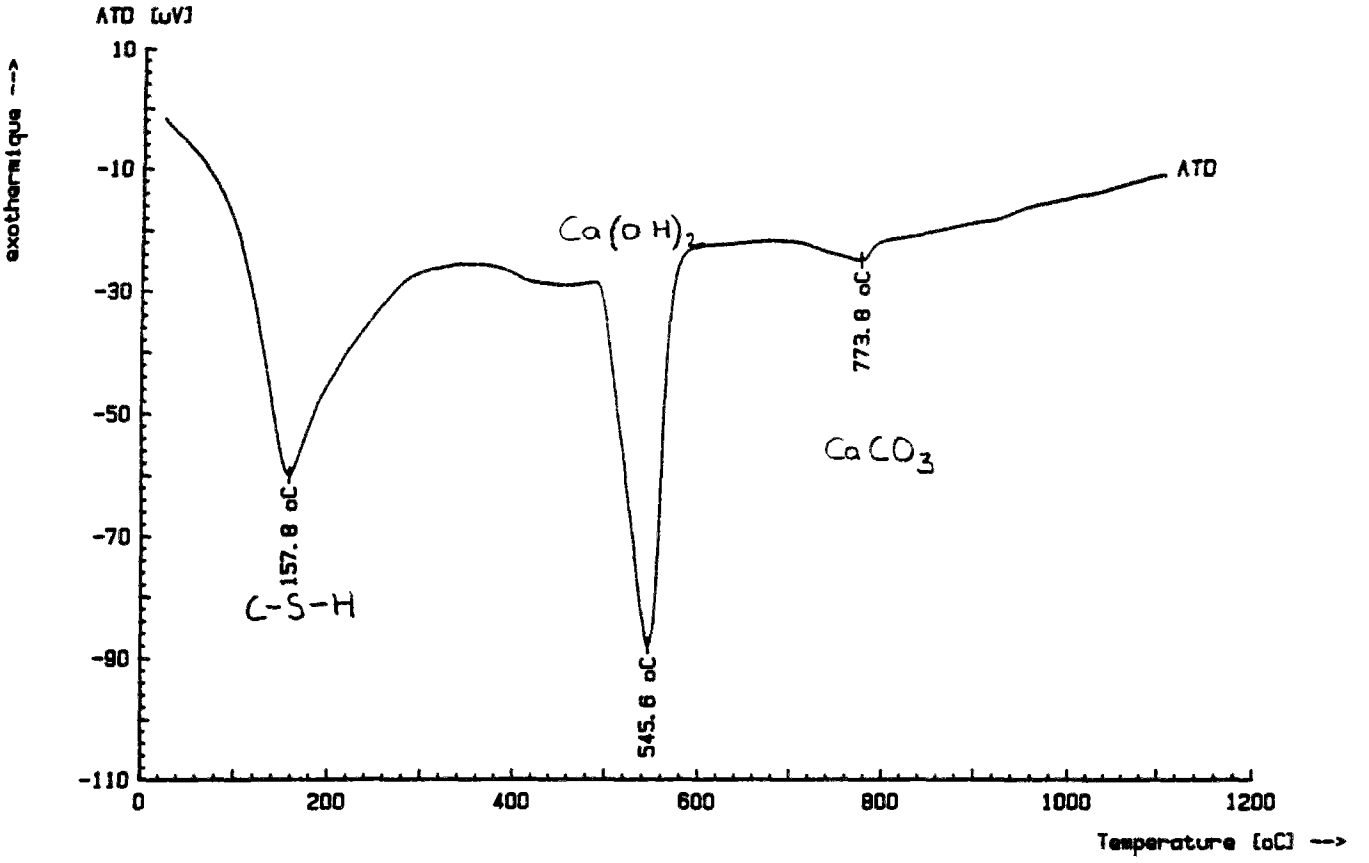


fig. 33 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CO", préalablement séchée à T = 40 °C.

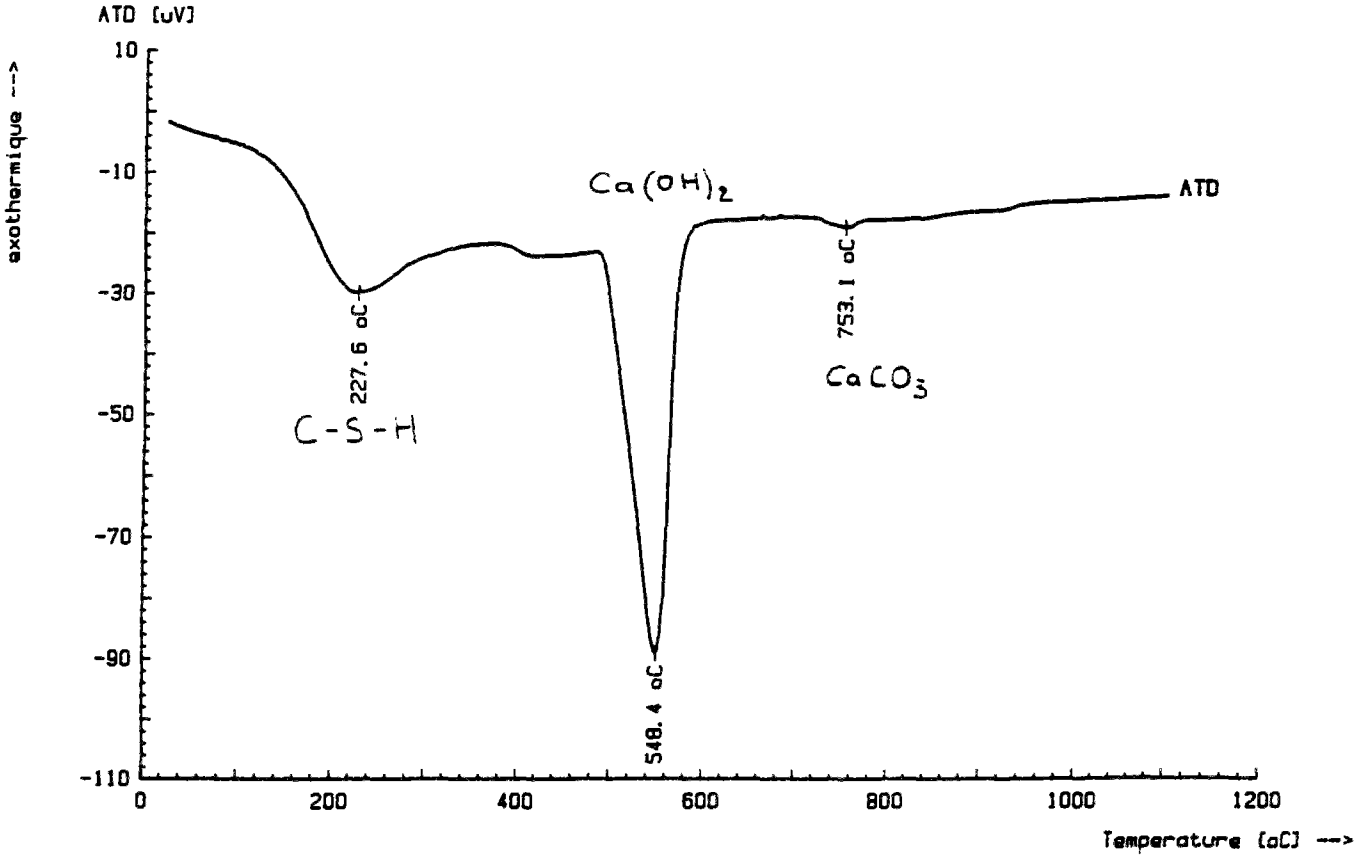


fig. 34 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CO", préalablement séchée à T = 105 °C.

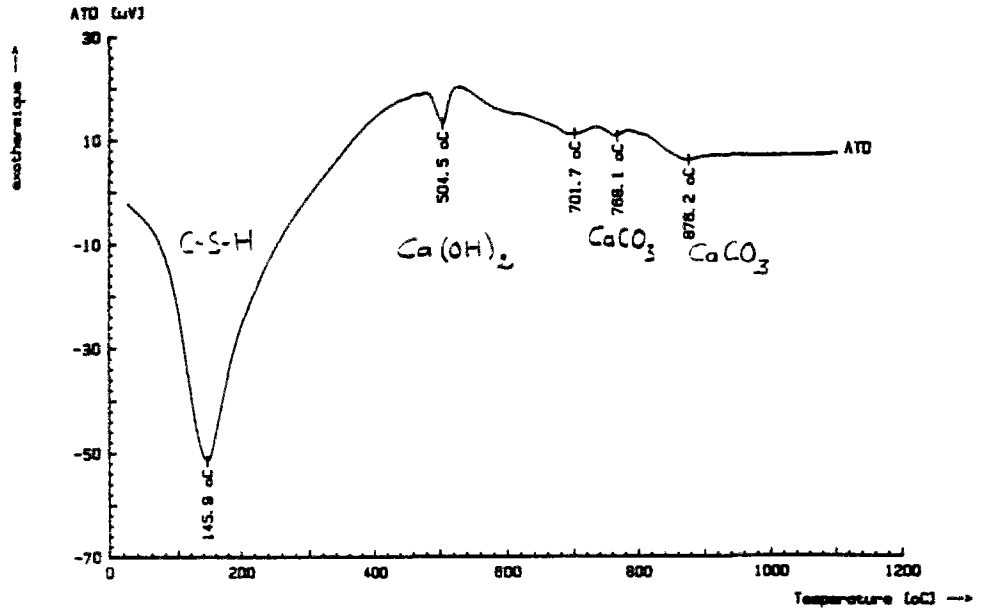


fig. 35 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CH", préalablement séchée à T = 20 °C.

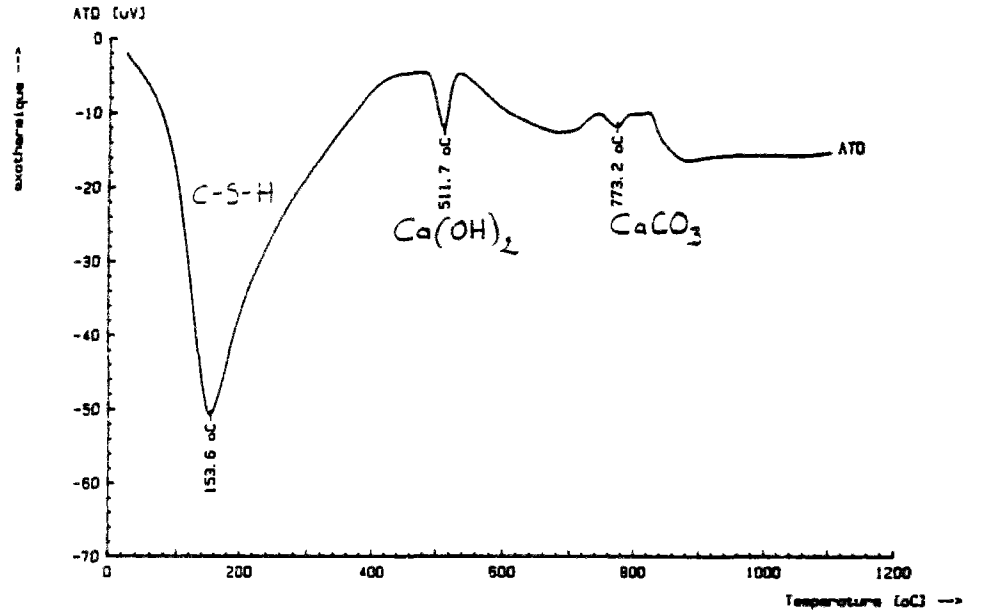


fig. 36 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CH", préalablement séchée à T = 40 °C.

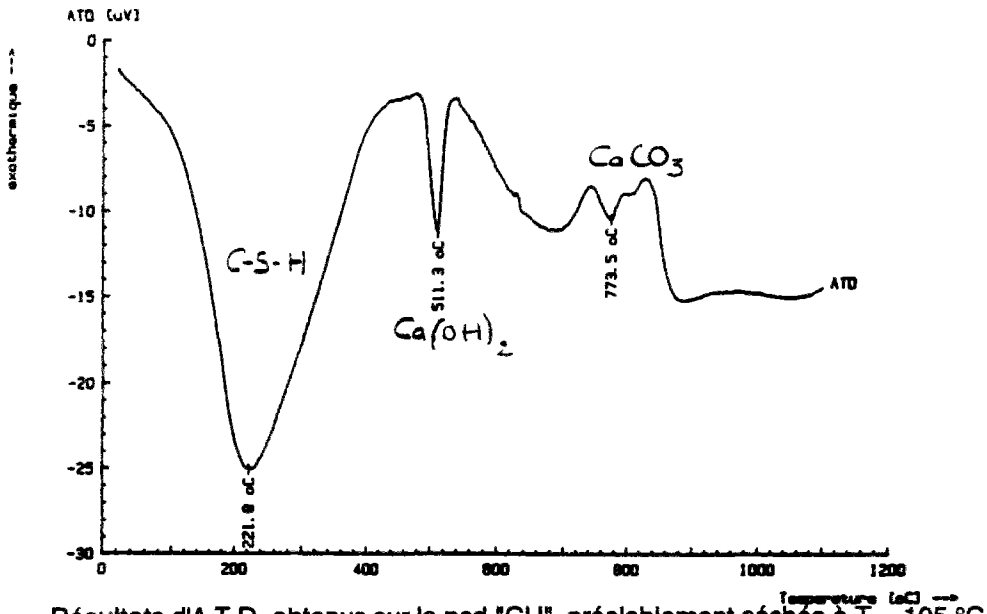


fig. 37 : Résultats d'A.T.D. obtenus sur la pcd "CH", préalablement séchée à T = 105 °C.

VI - MESURE DE LA MACRO ET DE LA MÉSOPOROSITÉ PAR POROSIMÉTRIE AU MERCURE

La porosimétrie par injection (ou intrusion) de mercure constitue l'un des principaux outils d'investigation de la structure mésoporeuse et macroporeuse des matériaux.

Cette technique simple et rapide permet la détermination des caractéristiques texturales (cf. § I, et aussi la densité apparente) des matériaux poreux (poudres et solides) dont les pores (ouverts) ou les espaces intergranulaires sont compris dans le domaine de mesure de l'appareil.

La porosimétrie au mercure présente des imperfections (§ III), mais c'est l'une des rares méthodes capable d'explorer une gamme de pores aussi grande et d'en fournir des informations quantitatives susceptibles d'être utilisées pour des calculs sur les propriétés des matériaux.

VI.1 - Principe de la mesure

Il s'agit de mettre le matériau poreux à étudier sous vide en présence de mercure.
Le principe de la mesure est décrit en Annexe III (§ II.1), nous en rappelons dans ce qui suit les principaux points.

On applique une pression P_{Hg} que l'on augmente de façon incrémentale. On mesure alors le volume cumulé de mercure entrant dans les pores (de plus en plus fins) à chaque incrément ; on en tire alors la relation : $V_p = V_p (P_{Hg})$.

D'autre part, le rayon moyen (r_p) de la classe de pores envahis (supposés cylindriques) est calculé par l'équation de WASHBURN en fonction de la pression moyenne appliquée P_{Hg} (cf. Annexe III, § II.1), ce qui nous donne la relation $r_p = r_p (P_{Hg})$ suivante :

$$r_p = -\frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos \theta}{P_{Hg}}$$

avec θ : angle de contact entre la surface solide et le mercure.
L'angle (θ) varie de 117 ° à 145 °, selon la nature du solide et peut affecter la distribution poreuse de façon notable.
Pour les expériences réalisées au L.C.P.C., la valeur $\theta = 141,3$ ° a été retenue (valeur moyenne résultant d'un grand nombre d'expériences sur différents échantillons et identique à celle adoptée par d'autres laboratoires).

σ_{Hg} : tension superficielle du mercure.
$\sigma_{Hg} = 0,474 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, entre T = 20 °C et T = 25 °C.

On obtient donc, au total, la courbe d'intrusion de mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit (ie le volume poreux) en fonction de la dimension des vides directement accessibles ($V_p = V_p (r_p)$).
Et, par différentiation, on obtient aussi la distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores ($\Delta V_p / \Delta r_p = f (r_p)$) qui met en évidence les modes poreux caractéristiques de la microstructure du matériau testé.

VI.2 - Appareillages et procédés expérimentaux

Nos expériences ont été réalisées avec le porosimètre à mercure *Carlo ERBA* (Porosimeter 2000 WS), où $P_{max} = 200$ MPa, de la Division B.C.O.A. du L.C.P.C. (cf. Annexe XI).

Les pores, tels que 37 Å < r_p < 60 µm, sont accessibles avec cet appareil de la manière suivante :
- la montée en pression de 0 à 0,1 MPa sur le poste "Macropore Unit 120" permet l'investigation des pores dont le rayon d'entrée est compris entre 1,8 et 60 µm,
- la montée en pression jusqu'à 200 MPa sur le poste "Porosimeter 2000" permet l'investigation de 7,5 µm à 37 Å.

La taille maximale des échantillons analysables avec ce porosimètre est Ø25 x 40 mm. Pour nos expériences sur pcd ou bétons durcis, nous avons utilisé le plus souvent des morceaux de disques de quelques millimètres d'épaisseur qui avaient subi l'un des modes de séchage préconisés, avant d'être introduits dans la cellule de mesure.

Au titre d'essais croisés, nous avons aussi réalisé des expérimentations sur nos pcd avec le porosimètre à mercure du L.E.R.M., appareil de la même marque et de mêmes caractéristiques que celui du L.C.P.C., quoique d'un modèle plus ancien (cf. Annexe XI).

VII - DÉTERMINATION DE LA POROSIMÉTRIE ET DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE PAR ADSORPTION D'AZOTE

VII.1 - Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

Il est possible de déterminer la surface spécifique des matériaux par des mesures d'adsorption physique de gaz chimiquement inertes tels que l'azote (ou l'argon, le krypton, ...) grâce à la théorie B.E.T. (cf. Première Partie et Annexe II).
La méthode consiste à relier le volume des molécules adsorbées (adsorbat) à la surface du solide (adsorbant), dans le domaine des faibles pressions relatives ($0,05 < P/P_0 < 0,40$).
Les expériences se font généralement à très basse température, inférieure ou égale à la température normale de changement de phase liquide/gaz de l'adsorbat (pour N_2, $T_{liq/gaz} = 77,35\ K = -196\ °C$), pour favoriser l'adsorption, sous pression totale constante.

A partir du tracé de l'isotherme d'adsorption (qui doit être de type I, II ou IV), on détermine le volume de gaz adsorbé sous forme d'une couche unique de molécules (v_m), puis connaissant l'aire d'encombrement d'une molécule d'adsorbat (a_m), on détermine la surface spécifique (S_S) du matériau, en $m^2.g^{-1}$, par la formule suivante (le calcul complet est explicité dans la Cinquième Partie, Chap. III, § IV.2) :

$$S_{S\ B.E.T.} = \frac{\mathcal{N}_A \cdot v_m}{V_M} \cdot a_m$$

avec V_M : volume molaire de l'adsorbat,
$\mathcal{N}_A$: nombre d'AVOGADRO,
et où v_m est exprimé en unités de volume par gramme de solide.

En réalité, la mesure de la surface spécifique d'un corps revient à comptabiliser les molécules adsorbées, en déterminant analytiquement la quantité de gaz passant de la phase gazeuse à la phase adsorbée.

La détermination de la porosimétrie à partir d'expériences d'adsorption d'azote s'effectue par la méthode B.J.H. en utilisant les isothermes complètes d'adsorption et de désorption. Cette méthode

sera entièrement décrite dans la Cinquième Partie (Chap. III) de ce mémoire, dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau.

VII.2 - Appareillages et procédés expérimentaux

Les mesures d'adsorption d'azote sur nos matériaux ont été réalisées, à T = 77 K, avec trois appareils différents :

- l'appareil "B.E.T. dynamique" à azote et à gaz porteur hélium du Service Chimie du L.C.P.C.. Un essai est conduit sur cet appareil en réalisant à l'adsorption 1, 3, 4 ou 5 points de mesure et permet le calcul de la surface spécifique du matériau testé. Une mesure de désorption permet de vérifier le volume total qui a été mis en jeu ($V_{ads.}/V_{dés.} \approx 1$, est un critère de qualité).
Cet appareil et la méthode de mesure sont décrits dans la référence [87].
Le plus souvent, nous avons réalisé 3 points de mesure et calculé aussi la valeur à un point (pour comparaison avec les résultats obtenus avec l'appareil "B.E.T." du L.E.R.M.),

- l'appareil "B.E.T. volumétrique simplifié" à azote du L.E.R.M., où le calcul de la surface spécifique s'effectue à partir d'un seul point de mesure (méthode dite à "un point", cf. Cinquième Partie, Chap. III).
Cet appareil et la méthode de mesure sont décrits dans les références [87] et [98],

- l'appareil automatique à volumétrie d'adsorption d'azote (pur) *MICROMERITICS* (ASAP 2000), permettant l'obtention de l'isotherme complète et donc le calcul de la surface spécifique et de la porosimétrie du matériau.

Les différents appareillages et procédés expérimentaux sont décrits en Annexe XI.

Références Bibliographiques du Chapitre I :

[4], [5], [14], [15], [19], [21], [36], [39], [44], [45], [46], [47], [48], [51], [52], [53], [58], [67], [73], [77], [81], [82], [87], [96], [97], [98], [102], [128], [137], [155], [156], [160], [167].

CHAPITRE II

Expériences de Sorption de Vapeur d'Eau sur Pcd et Bétons Durcis

- Mise au point d'un Mode Opératoire -

I - INTRODUCTION

Une des étapes importantes de notre travail expérimental est la mise au point d'un mode opératoire pour la réalisation d'expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau sur des échantillons de pcd et de bétons durcis.

II - OBJECTIFS DES EXPÉRIENCES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU

Les expériences de sorption de vapeur d'eau, réalisées sur un matériau donné, fournissent les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau de ce matériau, c'est à dire la mesure de sa teneur en eau en fonction de l'humidité relative (H.R.), à l'équilibre et à une température constante T que nous choisirons ici égale à 23 °C (cf. § IV.5).
A l'issue de ces expériences, on obtient deux relations "Teneur en Eau - Humidité Relative", car les courbes obtenues en désorption puis en adsorption ne sont pas confondues (existence d'une hystérésis entre les deux, cf. Cinquième Partie, Chap. III).
Nous avons vu précédemment l'intérêt de ces isothermes ; l'analyse des courbes expérimentales nous permettra en effet de caractériser nos matériaux d'un point de vue textural et hydrique (cf. Cinquième Partie, Chap. III).

De plus, au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau, il est possible de suivre les cinétiques de mise à l'équilibre, c'est à dire les pertes ou gains d'eau en fonction du temps, pour chaque palier d'H.R. considéré.
L'exploitation de ces cinétiques nous permettra d'identifier les différents mécanismes de transfert mis en jeu et en particulier de calculer la diffusivité hydrique (D) en fonction de l'H.R. (cf. Cinquième Partie, Chap. IV, § II).

En outre, au cours des expériences de sorption, il est possible aussi de suivre les déformations diamétrales de disques de pcd et de béton durci. Nous pourrons ainsi mesurer les déformations hygrométriques libres de nos matériaux, à T = 23 °C (---> retrait de dessiccation), (cf. Cinquième Partie, Chap. IV, § V).

III - PRINCIPE DE CES EXPÉRIENCES

Au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau, les échantillons de matériau sont soumis à des ambiances de différentes H.R., obtenues par des solutions salines saturées (cf. *"Principe de la méthode"*, en Annexe VIII, § I).

Dans la suite de ce Chapitre II (de la Quatrième Partie), nous allons décrire le principe des expériences visant à la détermination, par gravimétrie, des teneurs en eau du matériau en fonction de l'H.R. considérée.
La mesure de déformations, au lieu de masses, permettrait de manière analogue l'obtention des cinétiques et des valeurs d'équilibre des déformations hygrométriques libres des échantillons de matériaux, (cf. Cinquième Partie, Chap. IV, § V).

Examinons par exemple, le cas de la désorption :

A la température T, lorsqu'un échantillon de masse initiale m_0 (à l'humidité relative h_0) est plongé dans une ambiance d'humidité relative h_1, telle que $h_1 < h_0$, un transfert d'humidité a lieu : l'échantillon perd de l'eau, donc sa masse diminue.

La Perte Relative de Masse globale $\Delta_{0\text{---}>1}(t)$ (en %), par rapport à la masse initiale m_0, peut être calculée, à l'instant t, par la formule :

$$\Delta_{0\text{---}>1}(t) = \left(\frac{m_0 - m(t)}{m_0}\right) . 100$$

où m(t) : masse de l'échantillon à l'instant t.

De même, **la Teneur en Eau Massique globale W(t)** (en %), à l'instant t, s'exprime par :

$$W(t) = \left(\frac{m(t) - m_s}{m_s}\right) . 100$$

où m_s : masse de l'échantillon sec.

Il est alors possible de suivre la cinétique de désorption de l'échantillon correspondant au passage de h_0 à h_1, par la courbe $\Delta_{0\text{---}>1} = \Delta_{0\text{---}>1}(t)$ ou par la courbe **W = W(t)**.

L'échantillon sera en équilibre hygrométrique à l'humidité relative h_1, lorsque sa masse se sera stabilisée à une valeur $m_1 = m(h_1)$.

La Teneur en Eau Massique globale d'équilibre W_1 (en %), à l'humidité relative h_1, peut alors être calculée par la formule :

$$W_1 = \left(\frac{m_1 - m_s}{m_s}\right) . 100$$

L'isotherme de désorption est la courbe **W = W(h)**, lorsque h décroît progressivement de 1 à 0.

Une isotherme expérimentale de désorption (ou d'adsorption) complète sera obtenue avec une dizaine de points (c'est à dire de paliers d'H.R.).
Toute la gamme d'H.R. est couverte par les solutions salines (de 12 à 97 %), (cf. Annexe VIII, tableau A.VIII.1). Les points extrêmes à H.R. ≈ 3 % (---> m_s) et à H.R. = 100 % (---> m_{sat}) seront eux obtenus avec du gel de silice et de l'eau distillée, respectivement.

Nous procèderons d'abord en désorption, puis en adsorption, sur des matériaux préalablement proches de la saturation (c'est-à-dire ayant séjourné suffisamment longtemps à H.R. = 100 %, pour avoir atteint leur teneur en eau d'équilibre à cette hygrométrie).
Nous procèderons de cette façon afin de pouvoir appliquer les résultats de ces expérimentations au cas réel du séchage des structures en béton.
D'autre part, d'après FELDMAN, la microstructure du matériau est stabilisée après une première désorption par paliers et l'adsorption qui s'en suit est alors une "vraie" adsorption ([5], [21], [57]).

IV - MISE AU POINT D'UN MODE OPÉRATOIRE

Le mode opératoire adopté doit satisfaire à une exigence de qualité (fiabilité et reproductibilité des mesures), malgré le nombre important de contraintes qui existent dans ce type d'expériences, tant sur le plan expérimental, qu'au niveau des processus physico-chimiques mis en jeu au cours de l'essai

(diffusion gazeuse très lente au sein du réseau poreux, ...) ou inhérents au matériau (matériau vieillissant qui s'hydrate et se carbonate au cours du temps, ...).

Ainsi, un paramètre particulièrement important pour la mise au point de ce mode opératoire est d'avoir à travailler sur un matériau très délicat à manipuler, qui est sensible à la moindre variation de température ou d'H.R. ...

IV.1 - Prise en compte de l'évolution du matériau

Les pâtes de ciment et les bétons sont des matériaux évolutifs où les réactions chimiques (essentiellement d'hydratation), qui se poursuivent à très long terme, modifient leur microstructure au cours du temps. Ces réactions d'hydratation densifient la texture par développement de gel C-S-H (et la précipitation d'autres produits d'hydratation). Ceci diminue la porosité totale, rend le réseau poreux plus fin, augmente la surface, consomme de l'eau originellement évaporable, donc en résumé modifie les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau du matériau.

La durée des expériences de sorption étant très importante, nous risquons d'être confrontés à ce type de modifications.
Selon l'âge du matériau, ces modifications pourront être ou non négligeables.
Dans le cas où elles ne sont pas négligeables, l'isotherme englobe alors un paramètre supplémentaire difficilement quantifiable et cette courbe perd ainsi sa signification.

Il est donc primordial, pour limiter les effets des réactions d'hydratation, de réaliser nos expériences de sorption de vapeur d'eau sur des matériaux suffisamment matures, pour que, ou bien l'hydratation soit terminée (degré d'hydratation égal à 1) ou bien, dans le cas des formulations à faible degré d'hydratation, que l'hydratation ait atteint un régime à cinétique très lente.

Nous travaillerons par conséquent sur des matériaux âgés d'au moins un an.

IV.2 - Risque de carbonatation des échantillons de pcd ou de béton durci

([15], [19], [27], [103], [124], [139]).

La carbonatation est un phénomène naturel que subit tout matériau à base de ciment au contact du CO_2 de l'air.
Il s'agit d'une réaction de neutralisation des bases par l'acide carbonique ou le gaz carbonique normalement présent dans l'air, les bases présentes en phase solide dans le ciment hydraté étant essentiellement $Ca(OH)_2$ et C-S-H.

IV.2.1 - Réactions chimiques de carbonatation

Les réactions chimiques de carbonatation de la pcd sont les suivantes :

- $Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{carbonate de calcium}}{CaCO_3} + H_2O$ (1)
- C-S-H $+ CO_2 \longrightarrow \underset{\text{carbonate de calcium}}{CaCO_3} + H_2O + \underset{\text{gel de silice}}{SiO_2}$ (2)
- Les aluminates réagissent également pour donner un gel d'alumine.

La réaction (1) est celle qui se produit majoritairement, la réaction (2) n'ayant lieu que dans les cas de carbonatation accélérée.

Les C-S-H externes et la surface des cristaux de $Ca(OH)_2$ se carbonatent relativement vite en comparaison des zones internes du gel ou de $Ca(OH)_2$.

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ existe sous trois formes polymorphes :
- calcite, qui est la plus stable,

- vatérite et aragonite, qui se transforment en calcite au cours du temps.

IV.2.2 - Caractéristiques de ces réactions

Il s'agit donc de réactions entre des produits solides et un gaz.

La carbonatation est donc un processus lent ou très lent, dont la vitesse dépend de nombreux facteurs tels que :
- perméabilité, teneur en eau et degré d'hydratation du matériau (qui sont fonction du rapport E/C), (cf. fig. 38),
- type et dosage du ciment,
- concentration en CO_2, humidité relative et température de l'air environnant, (cf. fig. 39).

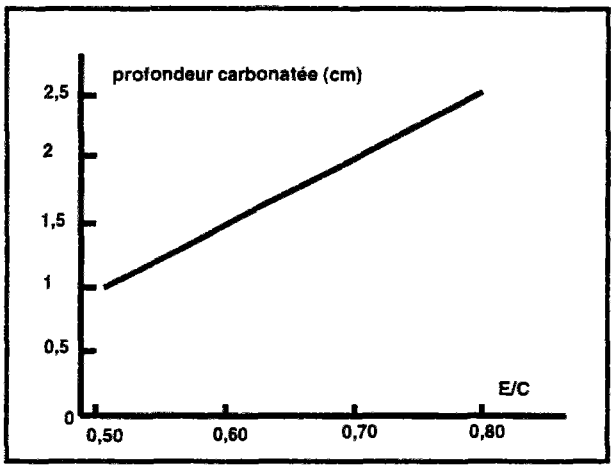


fig. 38 : Influence du rapport E/C sur la profondeur carbonatée au bout de trois ans, [124].

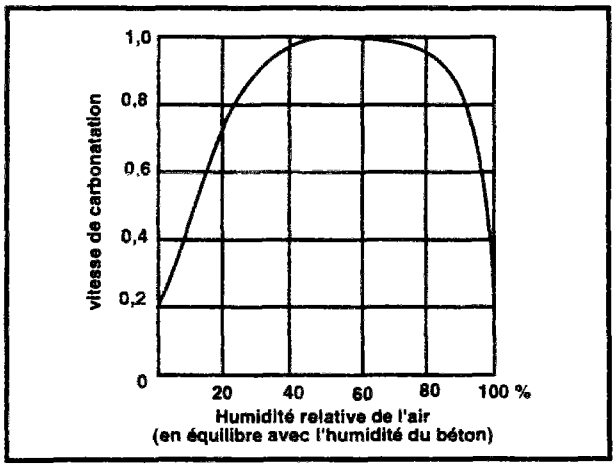


fig. 39 : Vitesse de carbonatation d'un béton en fonction de l'humidité relative (d'après VERBECK, [124]).

Le degré de carbonatation d'un matériau sera donc très influencé par la structure poreuse préexistante.
Ainsi, un matériau dense (E/C faible, et temps de cure prolongé) sera très peu carbonaté.

La carbonatation est un phénomène qui reste donc dans la plupart des cas superficiel.
Cependant, CO_2 peut diffuser dans la phase gazeuse du réseau poreux, si les pores ne sont pas bouchés par l'eau.
Après une carbonatation initiale rapide, la progression de la profondeur de carbonatation suit approximativement une loi en $\sqrt{t}$.
Pour une estimation simple de la profondeur carbonatée (e), après un intervalle de temps t, on peut utiliser la relation simple suivante : $e = a + b\sqrt{t}$ ou $e = A\sqrt{t}$.

En réalité, c'est essentiellement CO_2 dissous dans l'eau condensée et adsorbée des pores qui réagit avec $Ca(OH)_2$ (en fait Ca^{2+} en solution, vu la solubilité de $Ca(OH)_2$, cf. Deuxième Partie, Chap. III) et C-S-H solide (pratiquement insoluble dans l'eau).
La réaction de carbonatation principale qui se produit alors dans le matériau peut être représentée par :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \text{ <-------> } CaCO_3 + H_2O$$

La carbonatation n'est donc possible qu'en présence d'humidité.
La vitesse de carbonatation serait maximale pour une humidité relative de l'ordre de H.R. = 60 %, [124].
On peut aussi noter que la carbonatation est un phénomène particulièrement lent dans des conditions très sèches ou très humides (cf. fig. 39).
Cependant, en présence d'une phase liquide (même d'une couche adsorbée) à la surface du matériau, la vitesse de carbonatation sera environ 1000 fois plus grande.

La profondeur de carbonatation dans un béton varie ainsi entre 19,5 mm et 0,05 mm au bout d'un an dans les pires et meilleures conditions respectivement et, pour de faibles E/C, on peut retenir en principe une profondeur de l'ordre de 1 à 2 mm), [12].

IV.2.3 - Effets de la carbonatation sur des échantillons de pcd ou de béton durci

Une carbonatation des échantillons de pcd ou de béton durci au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau serait préjudiciable, car ce processus provoque des modifications physico-chimiques dans le matériau susceptibles d'altérer la microstructure et de fausser par conséquent l'isotherme de sorption.

En effet, la carbonatation provoque :

• une augmentation du volume des solides.
Si l'on ne tient compte que des produits solides, l'augmentation du volume des solides est, selon les produits de réaction formés à partir de la carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$:

. calcite : + 12 %,
. aragonite : + 3 %,
. vatérite : + 19 %.

• La distribution des tailles de pores s'en trouve modifiée et on enregistre une réduction du volume poreux et de la surface spécifique du matériau (cf. fig. 40).
Le $CaCO_3$ formé obture les pores, donc la porosité totale diminue et le mode poreux des capillaires est déplacé vers les plus grands rayons (la porosité capillaire augmente). Les plus gros pores ne semblent pas être affectés, mais le volume des plus petits est réduit d'un facteur 2.
La carbonatation réduit la diffusivité et la perméabilité en particulier des matériaux à faible rapport E/C.

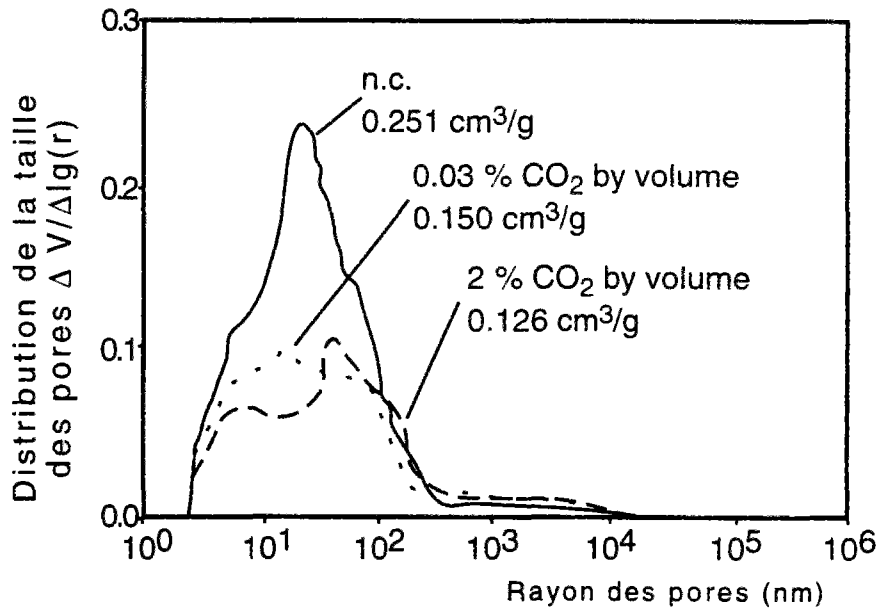


fig. 40 : Influence de la carbonatation sur la distribution des tailles de pores d'une pcd, ([27], [139]).

• une lente augmentation de la masse de petits échantillons de faible épaisseur au cours du temps.
Ceci risque d'accentuer la difficulté inhérente à la détermination de l'équilibre hygrométrique par gravimétrie lors des expériences de sorption de vapeur d'eau (cf. fig. 41).

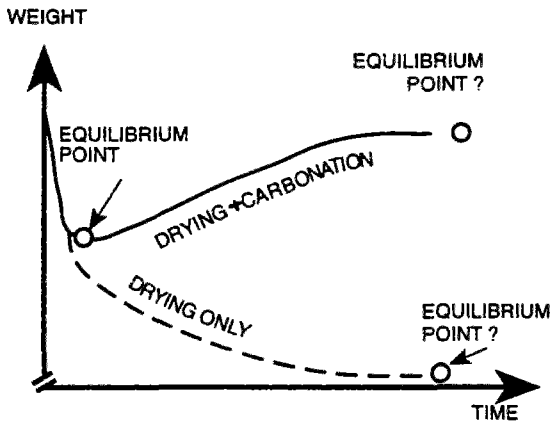


fig. 41 : Illustration de la difficulté, accentuée par la carbonatation, à déterminer le point d'équilibre réel, par une méthode gravimétrique, lors d'une expérience de désorption de vapeur d'eau, [15].

• une libération d'eau chimiquement liée qui augmente donc la quantité d'eau évaporable.
Ainsi, si l'on fait subir à un échantillon mince une dessiccation, la perte d'eau va être plus importante si cet échantillon se carbonate en même temps (c'est à dire que la teneur en eau résiduelle d'équilibre après dessiccation sera plus faible).
L'isotherme de désorption de vapeur d'eau d'un échantillon qui se carbonate sera décalée vers le bas (c'est-à-dire vers les pertes plus importantes ou les teneurs en eau plus faibles), par rapport à celle d'un échantillon non carbonaté (cf. fig. 42). Cependant, on ne dispose pas de

données quantitatives sur le sujet, les valeurs proposées dans la littérature étant plutôt estimées de façon grossière.

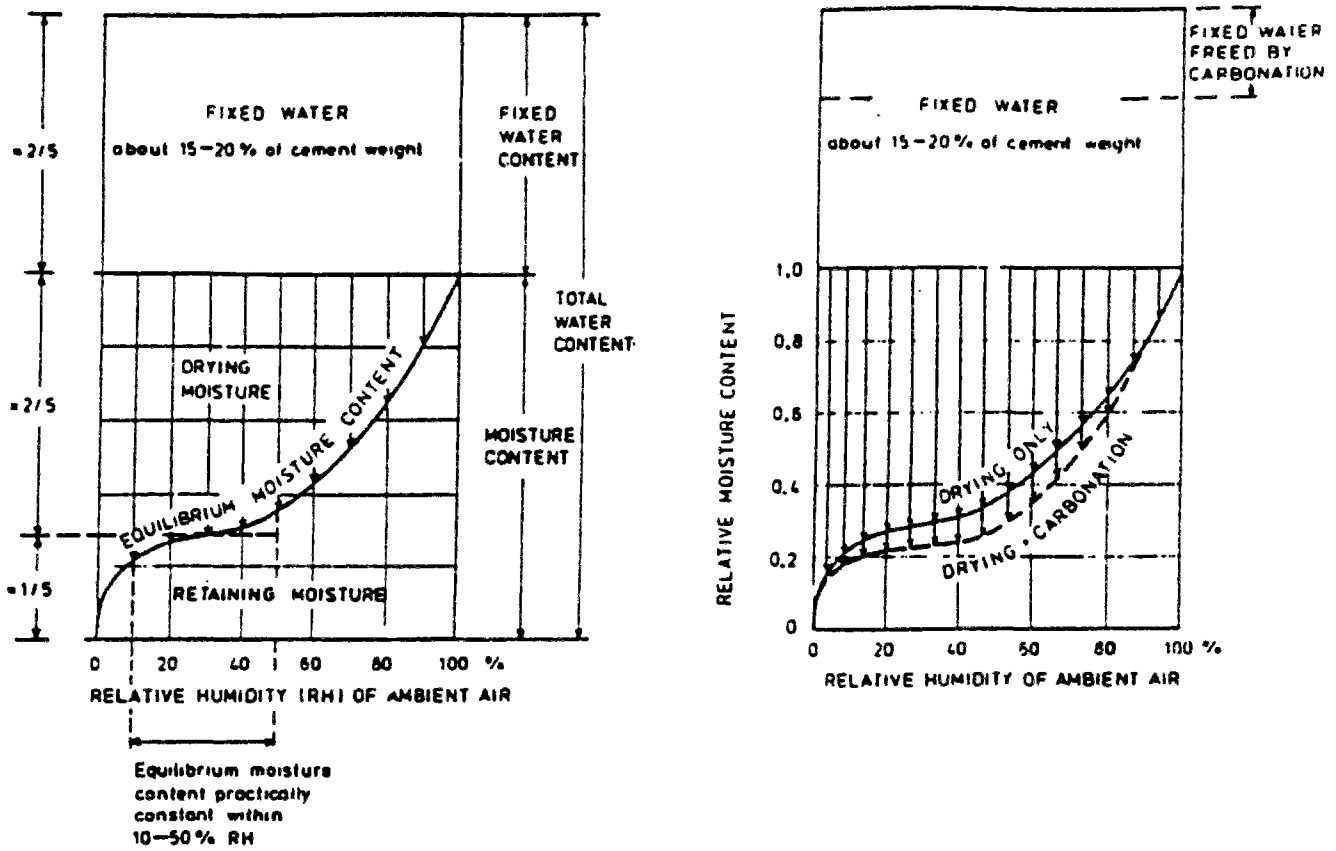


fig. 42 : Effet de la carbonatation sur l'isotherme de désorption d'un béton, à température ambiante, [15].

• un retrait de carbonatation.
Un retrait de carbonatation, fonction de l'H.R., se produirait dans la couche superficielle carbonatée (diminution de volume après neutralisation des composés basiques).
Cette déformation non uniforme serait susceptible d'engendrer des craquelures ou une fissuration superficielle des petits échantillons.
Ce retrait passerait souvent inaperçu parce que très souvent, il se produit en même temps ou se superpose partiellement au retrait de dessiccation. Il pourrait d'ailleurs atteindre les mêmes ordres de grandeur que ce dernier, [139].
Ce retrait de carbonatation, s'il se produit, risque en particulier de perturber les mesures de déformations hygrométriques.

Le risque de carbonatation ne doit pas a priori être négligé pour les échantillons destinés aux expériences de sorption de vapeur d'eau (et aux autres essais de caractérisation de la microstructure), vu les effets perturbateurs (négatifs) que peut avoir cette carbonatation sur de telles mesures.

En effet, bien que la carbonatation soit en général un processus très lent qui reste superficiel, nos échantillons de faible épaisseur (quelques millimètres), notamment les broyats, semblent a priori particulièrement exposés pendant leur préparation, leur conservation (à H.R. = 100 %) et au cours de l'essai de désorption/adsorption lui-même (le temps nécessaire à l'obtention d'une isotherme de désorption est d'un an) dans les zones d'humidité relative à risques.

Aussi, bien qu'il soit impossible d'éviter la carbonatation des matériaux lorsque ceux-ci sont au contact de l'air ambiant, il est nécessaire de prendre certaines précautions, pour en limiter les risques.

IV.2.4 - Précautions prises

Il faut tout d'abord signaler que nos formulations à très faible rapport E/C n'auront qu'un risque de carbonatation très superficielle.

De plus, on évitera au maximum de laisser les échantillons au contact de l'air pendant leur préparation ou leur conservation.
Au cours des expériences, vu que les échantillons seront maintenus dans des dessiccateurs étanches de petit volume, les périodes à risques seront essentiellement limitées aux pesées. Cependant, au cours de ces pesées, on n'ouvrira les dessiccateurs que par un orifice de Ø = 2,5 cm et pendant moins d'une minute, sans sortir les échantillons (cf. § IV.7), ce qui limitera l'exposition au CO_2.

Des essais préliminaires nous ont permis de mesurer, par dosage du CO_2 (attaque par HCl et mesure du volume de CO_2 dégagé), des teneurs en $CaCO_3$ inférieures à 2 %, sur des broyats de nos pcd, ce qui n'est finalement pas préjudiciable.

Au cours de certains essais préliminaires où nous avons utilisé des enceintes de grand volume, nous avons testé l'utilisation de chaux sodée pour absorber une partie du CO_2 du volume d'air contenu dans l'enceinte.
Cependant, pour nos essais définitifs dans des dessiccateurs de petit volume, nous n'adopterons pas cette technique (ni d'autre dispositif particulier), qui s'avère dans ce cas mal adaptée, de peu d'efficacité (autant d'absorption par la pcd que par la chaux sodée) et perturbatrice de l'ambiance (H.R.).

L'état de carbonatation de nos échantillons sera aussi contrôlé après expérience.

IV.3 - Choix des échantillons pour les expériences de sorption de vapeur d'eau

Au regard des processus en jeu (diffusion), dont la lenteur est accentuée par le fait que les transferts ont lieu dans un matériau méso- et microporeux et à partir d'une phase liquide dispersée (cf. Deuxième et Troisième Parties), nous nous attendons à ce que les cinétiques de désorption obtenues avec nos pcd et nos bétons durcis soient très lentes et fonction de l'épaisseur de l'échantillon testé.

D'après nos essais préliminaires, un échantillon de pcd ou de béton de quelques millimètres d'épaisseur peut mettre un an pour atteindre l'équilibre hygrométrique, suivant le palier considéré et l'humidité relative à laquelle on le soumet. Il s'avère par conséquent indispensable de travailler sur des échantillons très minces pour espérer obtenir des courbes d'équilibre dans des délais raisonnables.

IV.3.1 - Echantillons sous forme de disques minces

Une première solution consiste à travailler sur des échantillons en forme de disques de faible épaisseur. Nous utiliserons des disques de pcd et de béton durci de diamètre environ 80 mm et d'épaisseur comprise entre 2 et 5 mm, obtenus par sciage à partir de cylindres.
Des disques d'épaisseur inférieure seraient très difficiles à obtenir et seraient trop fragiles.

Cette géométrie offre l'avantage de donner lieu à un schéma de transfert d'humidité quasi monodimensionnel (épaisseur faible par rapport au diamètre) et s'effectuant à partir des deux faces de l'échantillon.

Dans le cas des pcd, il est possible de réduire encore l'épaisseur des échantillons par broyage.

IV.3.2 - Echantillons broyés

IV.3.2.1 - Choix de la granulométrie

La taille à adopter pour les broyats doit être un compromis entre cinétique de mise à l'équilibre (en désorption) et représentativité des échantillons.

Pour évaluer l'influence du paramètre granulométrie et détecter les éventuelles modifications de la microstructure après le broyage, nous avons fabriqué des échantillons de pcd "CO" de différentes granulométries ($0,1 < d \leq 0,2$; $0,8 < d \leq 1$ et $1,25 < d \leq 1,6$ mm), sur lesquels nous avons réalisé des expériences d'adsorption de vapeur d'eau et d'azote, ainsi que des mesures par intrusion de mercure.

Les tests pratiqués sur les broyats de pcd "CO" tels que $0,1 < d \leq 0,2$ mm ont révélé que cette granulométrie ne convenait pas.

En effet, ces broyats sont beaucoup trop pulvérulents (densité trop faible) pour être représentatifs du matériau dans son ensemble.
Ces fines, obtenues par broyage, sont issues des zones du matériau les moins résistantes (les plus fragiles), donc les plus poreuses pour avoir pu être réduites ainsi en poudre, elles ne sont donc pas représentatives du matériau initial.

De plus, la finesse des grains rend ceux-ci trop sensibles à la carbonatation (blanchiment rapide des grains, cf. § IV.2) et à la réhydratation (colmatage de tous les grains entre eux pour former un bloc, cf. § IV.4.5), ce qui affecte les mesures microstructurales et hydriques.
Ces broyats présentent donc trop de modifications structurales par rapport au matériau dans son ensemble.

D'autre part, il n'est pas possible d'obtenir une mesure fiable par porosimétrie au mercure avec de tels échantillons, à cause de l'intrusion inter-particulaire.
En effet, les espaces inter-particulaires (qui dépendent du tassement de la poudre et qui ne sont donc pas caractéristiques du matériau) sont pris en compte en tant que macroporosité, de par leurs dimensions, au cours de ces expériences. Ceci introduit alors un espace poreux artificiel dans le spectre du matériau qui vient occulter la porosité réelle. La trop petite quantité de matière présente dans un grain n'est pratiquement pas pénétrée par le mercure (--> pas de pic visible par cette technique).

A l'issue des différents tests, la granulométrie qui s'avère optimum est $0,8 < d \leq 1$ mm.

Un broyage millimétrique n'affecte pas le spectre poreux de la pcd car les gammes de tailles de pores sont plutôt inférieures à 10^{-7} m. Nous avons vérifié par porosimétrie au mercure que les distributions poreuses n'étaient pas modifiées après broyage.

Pour les échantillons destinés aux expériences de sorption de vapeur d'eau, une deuxième solution consiste donc à travailler sur des broyats tamisés de taille millimétrique (pcd uniquement).

IV.3.2.2 - Avantages et inconvénients des broyats

Le broyage offre un précieux avantage en plus de la diminution de l'épaisseur de l'échantillon (et donc du temps de mise à l'équilibre).
Il nous permet en effet de fabriquer, de manière reproductible, de nombreux échantillons parfaitement homogènes (granulométrie, masse) et peu encombrants. On peut ainsi facilement multiplier les échantillons suivant les besoins de l'essai et augmenter les possibilités de l'expérience de sorption de vapeur d'eau.

En particulier, nous pourrons obtenir les différents points de l'isotherme de désorption avec plusieurs échantillons distincts mais identiques, ou bien tester plusieurs chemins de désorption/adsorption.
Ainsi, la durée pour obtenir les isothermes complètes (chaque courbe est construite à partir d'une dizaine de points) est réduite à 2 ans au lieu de 4 ans (dans le cas où les paliers sont effectués avec le même échantillon).

On y gagne donc en fiabilité et reproductibilité des mesures ainsi qu'en souplesse et rapidité de l'essai.

Toutefois, les broyats exigent des précautions accrues non seulement durant les expériences elles-mêmes, mais surtout au moment de leur préparation.

Tout d'abord, le broyage engendre certainement une microfissuration supplémentaire du matériau.
De plus, les broyats sont particulièrement exposés aux phénomènes de carbonatation (vu leur taille, et à cause des manipulations supplémentaires qu'impose leur préparation, cf. § IV.1) et de réhydratation aux très hautes humidités relatives (cf. § IV.4.5).

IV.3.3 - Echantillons adoptés

En conclusion, nous adopterons pour nos expériences de sorption de vapeur d'eau des échantillons sous forme de disques de faible épaisseur (Ø ≈ 80 mm, L ≈ 3 mm) pour les pcd et les bétons durcis et des broyats (de taille millimétrique) tamisés, pour les pcd.

Les expériences ne commenceront pas avant l'âge d'un an, afin de travailler sur des matériaux le plus stabilisés possible d'un point de vue chimique et hydrique.

Le nombre d'échantillons nécessaire pour chaque essai et les différents paramètres à tester (matériau pcd ou béton, rapport E/C, ajout de fs, épaisseur de l'échantillon, ...) nous ont conduits à multiplier le nombre des échantillons. Nous avons ainsi expérimenté plus d'une centaine d'échantillons. Les expériences, dont les plus anciennes ont été lancées il y a six ans, se poursuivent toujours à l'heure actuelle. Toutefois, l'essentiel des mesures déjà obtenues est exploitable. Ce sont ces résultats que nous analyserons dans le cadre de la Cinquième Partie de ce mémoire.

IV.4 - Choix du mode de conservation des échantillons sciés ou broyés

Nous avons vu, dans la présentation des essais réalisés (cf. Présentation, § IV.2), que la conservation des échantillons (disques) "saturés", s'effectuait dans des dessiccateurs à H.R. = 100 % (au-dessus d'eau distillée), sans immersion.

Il est en effet préférable de ne pas immerger ces échantillons pour les raisons que nous allons examiner dans les paragraphes suivants.

IV.4.1 - Conservation d'échantillons de pcd dans de l'eau pure

[109]

La pcd est attaquée par l'eau pure.

En effet, lorsqu'on immerge un échantillon de pcd dans de l'eau pure, une dissolution de $Ca(OH)_2$, voire une décalcification de C-S-H, se produisent.

Cette dégradation semble résulter des deux processus suivants :

- échange de masse entre la solution aqueuse interstitielle et les phases solides de la pcd (qui peut provenir de la dissolution ou de la précipitation d'hydrates intermédiaires moins solubles), avec notamment le passage en solution d'ions Ca^{2+}, Na^+, K^+, ...,

- transport des ions dans la phase liquide à travers le système poreux par diffusion (cinétique en $\sqrt{t}$, tant qu'un cœur intact subsiste dans l'échantillon).

Ainsi, lorsqu'un échantillon est immergé dans l'eau, sa dégradation progresse avec le profil suivant :

- un coeur sain séparé de la surface libre par un front net de dissolution de $Ca(OH)_2$,

- une zone de décalcification progressive de C-S-H, localisée entre ce front et la surface (avec éventuellement, très près de la surface, une zone où apparaît du gel de silice SiO_2).

IV.4.2 - Conservation d'échantillons de pcd dans de l'eau saturée en chaux

Il n'est pas non plus souhaitable d'immerger le matériau dans de l'eau saturée en chaux, bien que cela se pratique couramment.

En effet, nous avons vu (cf. Deuxième partie, Chap. III, § V.3) que la composition de la phase liquide de la pcd devenait, au bout de quelques heures, essentiellement alcaline, et non calcique.

L'immersion d'un échantillon de pcd dans de l'eau saturée en chaux aurait donc pour conséquence le déplacement des équilibres chimiques dans le sens d'une dissolution de $Ca(OH)_2$ (augmentation de la solubilité de la chaux).

IV.4.3 - Conservation d'échantillons de pcd dans un liquide adéquat

Le liquide de conservation adéquat serait une solution essentiellement alcaline (Na^+, K^+), dont les concentrations ioniques seraient identiques à celles de la phase aqueuse de la pcd et donc évolutives en fonction du durcissement et du vieillissement du matériau.

Cependant, en plus de la difficulté pour réaliser un tel milieu de conservation, subsisterait l'altération de la pcd par carbonatation (cf. § IV.2), favorisée par la présence d'une phase liquide au contact du matériau (diffusion des ions CO_3^{2-} dans la solution interstitielle suivant une cinétique en $\sqrt{t}$).

IV.4.4 - Conséquences pour nos échantillons et vérification expérimentale

Les processus de détérioration du matériau que l'on a envisagés, sont d'autant plus préjudiciables que l'épaisseur de l'échantillon est faible.
Donc, nos disques de quelques millimètres d'épaisseur seraient lessivés voire désagrégés après une immersion prolongée. Il en résulterait en particulier, la formation d'une macroporosité dans la zone de dissolution (d'où une augmentation de la porosité totale).
En outre, l'immersion n'est naturellement pas envisageable dans le cas des broyats.

Nous avons mis en évidence expérimentalement cette dégradation avec des disques minces de pcd (d'épaisseur environ 3 mm) ayant séjourné plusieurs mois dans l'eau.

En observant une fracture fraîche de ces échantillons, on peut nettement distinguer une zone superficielle (d'épaisseur environ 0,5 mm) de teinte différente du reste de la masse. L'analyse par D.R.X. nous révèle l'absence de $Ca(OH)_2$ dans cette zone présumée de dissolution.
La présence de calcite $CaCO_3$ uniquement très superficiellement, et son absence dans le reste de la zone, prouve que la portlandite n'a pas été consommée par carbonatation, mais plutôt par dissolution.
Le passage de ces échantillons de pcd au porosimètre à mercure a mis en évidence la présence systématique d'une macroporosité induite par ce mode de conservation (et qui n'est donc pas une caractéristique intrinsèque de la pcd).

IV.4.5 - Influence des conditions de conservation sur les échantillons broyés

Les échantillons broyés sont particulièrement sensibles aux altérations physico-chimiques (carbonatation, réhydratation, ...).
Lors du broyage du matériau, on met à nu des zones non hydratées, initialement internes (en quantités importantes dans nos formulations à faible rapport E/C), c'est à dire que ces zones sont désormais accessibles à d'éventuelles molécules d'eau et ont tout l'espace nécessaire à la formation d'éventuels hydrates.
Donc, si l'on conserve des échantillons fraîchement broyés dans une ambiance où règne H.R. = 100 %, il se produit une reprise de l'hydratation au niveau des surfaces de cassure.

On a donc des risques de colmatage des grains entre eux (phénomène de prise qui a lieu à cause de la présence d'un film d'eau adsorbé) et de modifications de la microstructure en surface de ces morceaux broyés.

Il se produit un développement de surface spécifique en surface du broyat (hydratation).
Et, cette augmentation de surface peut être accessible et mesurable par adsorption d'azote.
On enregistre ainsi une augmentation de la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote (méthode B.E.T.) sur des échantillons de pcd "CO" broyés tels que $0,8 < d \leq 1$ mm, qui avaient séjourné de façon plus ou moins prolongée à H.R. = 100 %, après broyage et avant séchage préalable à la mesure de surface spécifique.
On trouve ainsi $S_S = 9\ m^2.\ g^{-1}$, lorsque le prétraitement et la mesure sont effectués immédiatement après broyage, S_S augmente ensuite jusqu'à $39\ m^2.\ g^{-1}$ après 5 mois de conservation à H.R. = 100 % avant prétraitement et mesure B.E.T. (cf. fig. 43).

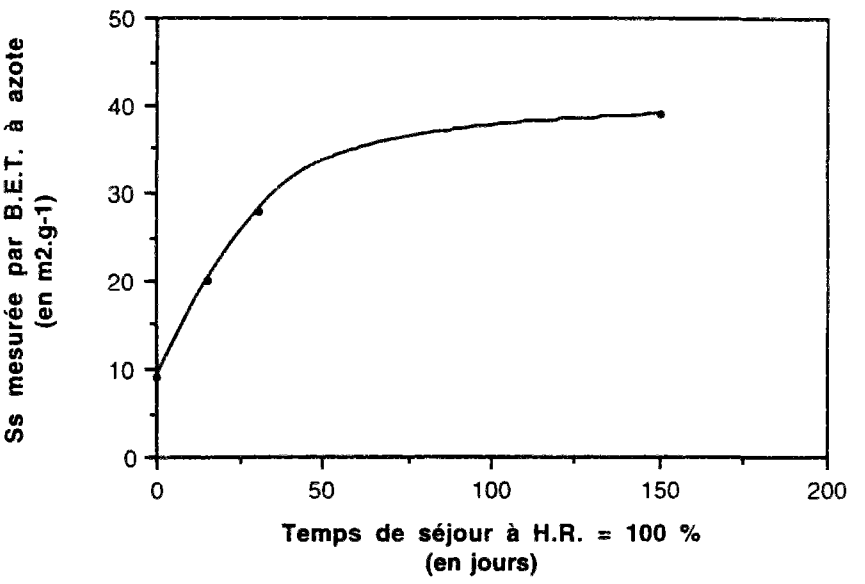


fig. 43 : Surface spécifique mesurée par l'appareil à adsorption d'azote du Service Chimie du L.C.P.C. (méthode B.E.T.), sur des échantillons broyés de pcd "CO", tels que $0,8 < d \leq 1$ mm et ayant séjourné à H.R. = 100 % après broyage et avant séchage préalable à la mesure.

De même, nous avons enregistré en porosimétrie au mercure, un décalage du pic initialement situé aux environs de 100 Å vers les plus petits rayons, ce qui traduit une réduction de l'accessibilité aux pores par le développement du gel d'hydrates en surface.

Nous pouvons conclure de tout cela qu'il est indispensable de limiter le délai entre broyage et séchage au préalable à tout essai de caractérisation texturale, pour limiter la carbonatation et la réhydratation au niveau des surfaces de cassure et qu'il faut éviter d'exposer les broyats à de très hautes H.R..

IV.4.6 - Mode de conservation adopté

Les échantillons (sous forme de disques), une fois préparés, sont conservés dans une ambiance à H.R. = 100 %, sans immersion afin d'éviter tout risque de détérioration, dans des dessiccateurs, au-dessus d'eau distillée, pendant au moins 5 mois, en vue d'une stabilisation dans un état quasi saturé.
Les dessiccateurs sont installés dans une salle climatisée à T = 21 °C et à H.R. = 50 %.

Si nécessaire, des broyats sont préparés à partir de ces disques conservés initialement à H.R. = 100 % dans le cas des pcd, mais seulement immédiatement avant l'expérience de désorption/adsorption (ou tout autre essai de caractérisation texturale) pour éviter les éventuelles altérations pendant un stockage à l'état de broyat de taille millimétrique.
De plus, les broyats ne seront pas portés à H.R. = 100 % pendant les expériences de sorption de vapeur d'eau.

IV.5 - Choix de la température

Nous souhaitons nous placer dans le cadre du comportement des matériaux à température ambiante.

Dans la gamme des températures ambiantes, il faut ensuite tenir compte du paramètre technique, c'est à dire choisir la température qui soit réalisable expérimentalement, de la manière la plus fiable et

avec le moins de risque de variations possible, avec les moyens dont nous pouvons disposer (installation de climatisation dans les salles d'essai et confection de bains thermostatés).

La température adoptée en fonction de ces considérations est T = 23 °C.

Un point délicat de ces essais est de pouvoir assurer à très long terme une régulation de la température suffisamment fine pour éviter une fluctuation des masses à l'approche des points d'équilibre ou aux très hautes H.R. lorsque l'échantillon est dans un état hydrique très instable.

IV.6 - L'installation expérimentale

On dispose les échantillons (par 1, 2 ou 3 selon leur taille et les besoins de l'essai) dans des dessiccateurs, au-dessus d'une solution saline saturée qui impose une humidité relative h dans la phase gazeuse de cette enceinte une fois celle-ci fermée hermétiquement.
Les échantillons ne doivent pas être plus de trois dans un même dessiccateur et différentes formulations ne doivent pas coexister dans un même dessiccateur, sinon les échantillons se perturbent entre eux et on obtient alors des résultats erronés.

Les dessiccateurs sont plongés, par 5 ou 6, dans un bain thermostaté à T = 23 °C (cf. fig. 44).
La constance de la température de ces bains est assurée localement à 0,1 °C près et l'uniformité dans tout le bain est assurée à 0,2 °C près (contrôle réalisé en particulier par thermocouples ou par sondes de platine).

Les bains thermostatés sont installés dans une salle climatisée à T = 21 °C, dont la stabilité et l'uniformité de la température dans tout le volume de la pièce sont assurées à ± 0,2 °C près (contrôle par thermocouples, sondes de platine, et autres thermomètres).

Les spécificités de l'installation expérimentale relative à la mesure des déformations hygrométriques (exp. **5000**) seront décrites dans la Cinquième Partie (Chap. IV, § V) de ce mémoire.

IV.7 - Procédure de pesée

Il est nécessaire de peser fréquemment et régulièrement les échantillons.
Ces pesées ont lieu une fois par jour au début de chaque palier, puis leur fréquence est réduite à une semaine.

Il est fondamental, pendant les pesées, de perturber au minimum les échantillons et leur ambiance.
La solution adoptée est de peser chaque échantillon, sans le sortir du dessiccateur, en le suspendant à la balance par une tige introduite par l'orifice supérieur du dessiccateur (cf. fig. 45).

Un dessiccateur reste ouvert pendant une vingtaine de secondes, lors de la pesée des échantillons. Donc, vu le faible volume du dessiccateur et le petit diamètre de son orifice (2,5 cm), les échantillons n'ont pas beaucoup de risque d'être perturbés et l'humidité relative est rapidement rétablie dans l'enceinte.

La balance utilisée est une balance électronique *SARTORIUS* précise au mg.

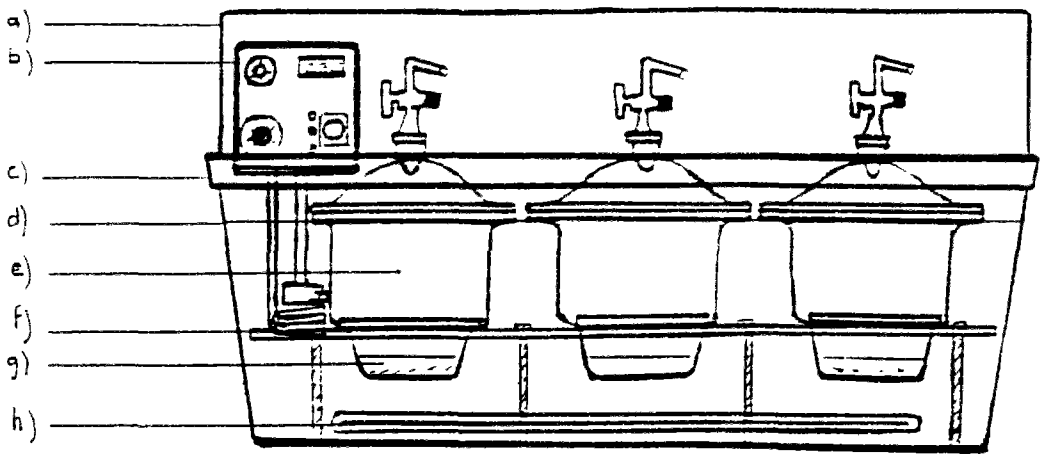
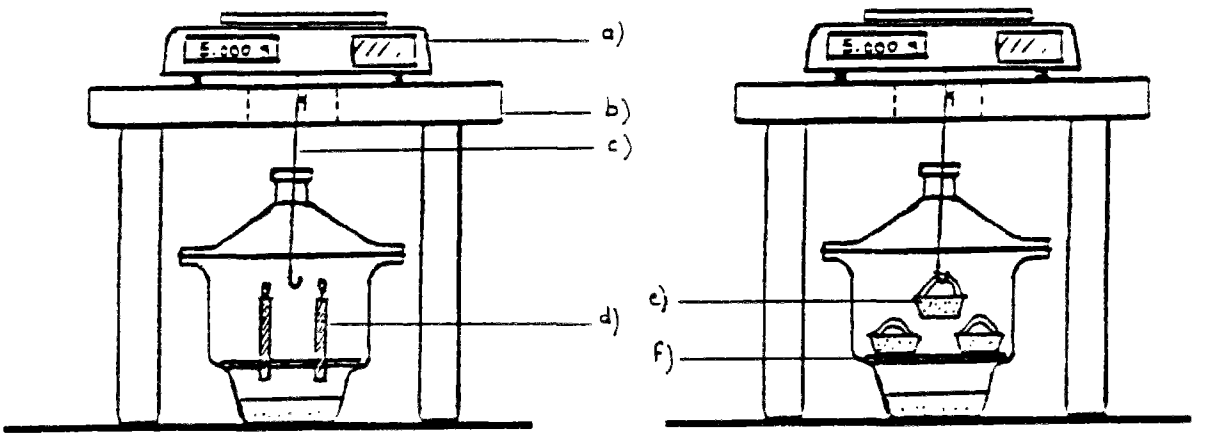


fig. 44 : Bain thermostaté :

a) couvercle polystyrène,
b) thermostat électronique d'immersion avec résistance chauffante,
c) bac plastique,
d) niveau d'eau,
e) dessiccateur,
f) support plexiglass des dessiccateurs,
g) solution saline saturée,
h) serpentin cuivre de circuit de refroidissement.



(1) (2)

Dessiccateur contenant 2 disques verticaux. Dessiccateur contenant 3 échantillons de broyats.

fig. 45 : Système de pesée dans deux des configurations utilisées :

a) balance électronique au mg,
b) support balance,
c) tige de suspension à double crochet,
d) échantillon (disque béton) muni d'un crochet de suspension,
e) coupelle porte-échantillon pour broyat de pcd,
f) support des échantillons.

V - DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES

V.1 - Série n° 1

L'expérience de sorption de vapeur d'eau intitulée "Expérience **1000 B**" est réalisée sur des disques de béton durci de formulation "B", de masse environ 25 g, d'épaisseur environ 3 mm et de diamètre 80 mm, obtenus par sciage à partir de cylindres.
Les échantillons subissent des cycles de désorption/adsorption par paliers successifs à partir de H.R. = 100 % (ΔH.R. = 10 ou 20 %, entre les différents paliers).

L'expérience de sorption de vapeur d'eau intitulée "Expérience **3000 C**" est réalisée sur des broyats de pcd de formulation "C" de différentes tailles.

V.2 - Série n° 2

Les expériences de sorption de vapeur d'eau réalisées avec les matériaux de la Série n° 2 sont regroupées dans l'"Expérience **4000**" (suivi des masses uniquement) et dans l'"Expérience **5000**" (suivi des masses et des déformations).

Ainsi, l'expérience "**4000 BO**" (respectivement "**4000 BH**") est un essai réalisé sur 10 disques de béton durci de formulation "BO" (respectivement "BH"), de masse initiale environ 35 g (respectivement 40 g), d'épaisseur environ 3 mm et de diamètre 80 mm, obtenus par sciage à partir de cylindres.
Les échantillons sont rangés par 2 dans les dessiccateurs.
L'essai de désorption débute à H.R. = 100 % pour tous les échantillons.

De même, l'expérience "**4000 CO**" (respectivement "**4000 CH**") a été réalisée avec 15 échantillons broyés de pcd de formulation "CO" (respectivement "CH") de granulométrie $0,8 < d \leq 1$ mm et de masse initiale environ 8,5 g.
Les échantillons sont disposés par groupes de 3 dans les dessiccateurs.
L'essai de désorption débute à H.R. = 90,4 %.

L'expérience "**5000**" relative à la mesure des déformations hygrométriques, sera décrite dans la Cinquième Partie (Chap. IV, § V) de ce mémoire.

VI - ÉVALUATION DE LA TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE ADOPTÉE

La méthode que nous avons présentée ici (solutions salines saturées en bains thermostatés) n'a pas d'équivalent parmi les dispositifs les plus sophistiqués. Elle est la seule alliant :
- une fiabilité à très long terme : les solutions salines saturées sont très sûres et peuvent être fabriquées et contrôlées à volonté, seul le thermostat peut présenter un risque de panne, mais il peut aisément être remplacé si besoin, sans perturber le reste de l'installation,
- la souplesse d'emploi,
- un faible coût.

Cette technique permet en effet le test simultané d'un très grand nombre d'échantillons sur une échelle de temps aussi longue que voulu, avec une installation expérimentale très peu coûteuse.
Elle offre ainsi la possibilité de mener une étude complète en ayant le choix :
- des paramètres de formulation des matériaux (en particulier, il est possible de travailler à la fois sur pâtes, mortiers et bétons),
- des dimensions des échantillons,

- de l'état initial de l'expérience (à une H.R. quelconque, en commençant par une désorption ou une adsorption). On peut notamment tester un matériau dans son état "vierge" sans avoir à le dégazer au préalable,
- les chemins des cycles de désorption/adsorption.

Références Bibliographiques du Chapitre II :

[5], [12], [15], [19], [21], [27], [37], [57], [103], [108], [109], [124], [139], [140].

CHAPITRE III

Description des Expériences de Gammadensimétrie sur Matériaux Durcis

I - OBJECTIF

La répartition de la teneur en eau à l'intérieur d'éprouvettes en béton durci ou en pcd, et son évolution dans le temps, peuvent être mesurées de manière non destructive, dans les cas de géométries bidimensionnelles, par gammadensimétrie (absorption des rayons gamma (γ)).

II - PRINCIPE DE LA MESURE ET MÉTHODE D'EXPLOITATION

Lors d'une expérience de gammadensimétrie, l'éprouvette de matériau est traversée par un faisceau collimaté (Ø = 1 cm) de rayons γ émis par une source radioactive (cf. fig. 46).

Certaines particules, après leur émission, traversent le matériau sans être ni absorbées, ni diffusées ; ce sont ces particules qui seront détectées après la traversée de l'éprouvette.

L'absorption des rayons γ suit la même loi que l'absorption de la lumière dans un milieu imparfaitement transparent (loi de LAMBERT) :
l'intensité I du flux transmis est directement liée à la masse superficielle $\rho.x$ de l'éprouvette traversée :

$$I = I_0 . \exp(-\mu.\rho.x)$$

où I_0 : intensité du flux émis,
μ : coefficient d'absorption massique qui dépend de la nature chimique du matériau et de l'énergie du rayonnement γ,
ρ : masse volumique du matériau,
x : épaisseur de matériau traversée.

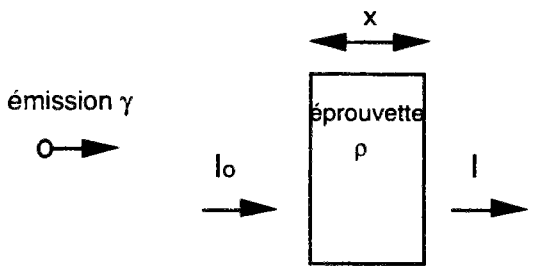


fig. 46 : Absorption des rayons γ par une éprouvette de matériau.

Nous adopterons comme coefficient d'absorption massique moyen pour nos pcd et nos bétons, la valeur $\mu = 7{,}76\ mm^2.g^{-1}$, dans le cas de l'énergie incidente du Césium 137 (0,662 Mev) et en considérant que le matériau est essentiellement constitué de CaO.

L'intensité I_0 (respectivement I) mesurée lors des essais, est en réalité N_0 (respectivement N), un nombre d'impulsions détectées par unité de temps. N_0 est la mesure "à vide" et N la mesure en présence de l'éprouvette.

La loi de LAMBERT s'écrit alors :

$$N = N_0 . \exp(-\mu.\rho.x)$$

et on peut donc calculer, pour chaque point de mesure, la masse volumique du matériau :

$$\rho = -\frac{1}{\mu.x} \cdot \ln \frac{N}{N_0}$$

et suivre son évolution au cours du temps.

En un point de mesure donné, la Perte Relative de Masse Volumique, à l'instant t, par rapport à l'instant initial t_i, s'écrit alors (en %) :

$$\Delta(t) = \left(\frac{\rho(t_i) - \rho(t)}{\rho(t_i)}\right) . 100$$

Cette expression représente également la Perte Relative de Masse, vu que l'on travaille à volume constant (retrait négligeable) :

$$\Delta(t) = \left(\frac{m(t_i) - m(t)}{m(t_i)}\right) . 100$$

III - APPAREILLAGE D'ESSAI

Le gammadensimètre utilisé pour nos essais est celui de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. (décrit en [1], [11], [30], [70], [71], [113], ...), désormais automatisé.

Le gammadensimètre se compose de :

- un émetteur (source au Césium 137),
- un système de collimation,
- un détecteur (conversion de l'énergie du rayonnement en signal électrique) et une chaîne électronique de mesure,
- un système de positionnement et de déplacement de l'éprouvette, désormais asservi.
Un plateau monté sur vérin hydraulique, où deux dispositifs différents peuvent s'adapter, permet l'auscultation d'éprouvettes en position horizontale (mesures suivant le rayon d'éprouvettes cylindriques) ou verticale (mesures suivant la hauteur),
- un système d'acquisition de données.

IV - PROCÉDURE ADOPTÉE POUR NOS EXPÉRIENCES

Nos expériences consistent à mesurer les variations de masse (donc de teneur en eau) au cours du temps, lors du séchage monodimensionnel à H.R. = 50 % (± 2 %) et à T = 20 °C (± 1 °C), d'éprouvettes cylindriques au pourtour protégé et aux deux faces sciées séchantes.

Nous nous plaçons ainsi dans la même configuration, pour le transfert hydrique, que les expériences de sorption de vapeur d'eau sur disques.

Le séchage est suivi de façon locale en fonction de la hauteur z mesurée (éprouvette en rotation auscultée verticalement, cf. fig. 47) par les courbes de gammadensimétrie, et de façon globale, en mesurant la masse de l'éprouvette, par pesée préalable à chaque essai γ.

A partir des mesures de gammadensimétrie, on peut exprimer la Variation Relative de Masse Volumique, à la hauteur z et à l'instant t, par rapport à l'instant initial t_i, (en %) par :

$$f(z,t) = \left(\frac{\rho(z,t) - \rho(z,t_i)}{\rho(z,t_i)} \right) . 100$$

Les mesures γ sont effectuées en 14 positions suivant la hauteur z.

D'autre part, à partir des pesées, on peut exprimer la Variation Relative de Masse globale, à l'instant t, par rapport à l'instant initial t_i, (en %) par :

$$g(t) = \left(\frac{m(t) - m(t_i)}{m(t_i)} \right) . 100$$

IV.1 - Les éprouvettes testées

Les matériaux choisis pour les expériences de gammadensimétrie sont ceux de la Série n° 2 (formulations "BO", "CO", "BH" et "CH").
Les dimensions des éprouvettes sont : Ø 16 cm x 10 cm.

Ces éprouvettes sont issues de cylindres Ø 16 cm x 32 cm, initialement protégés de la dessiccation par aluminium adhésif, conservés à T = 20 °C et âgés de 2 ans.

Les deux faces séchantes sont obtenues par sciage et rodage sous eau des cylindres initiaux, sans toucher à la protection périphérique. Dès la découpe terminée, les deux faces nues des éprouvettes sont recouvertes de rondelles en plastique puis d'aluminium adhésif pour éviter tout séchage avant la mesure initiale.

La hauteur des éprouvettes est vérifiée au palpeur en 8 points : elle est dans tous les cas égale à H = 100 mm ± 0,5 mm.

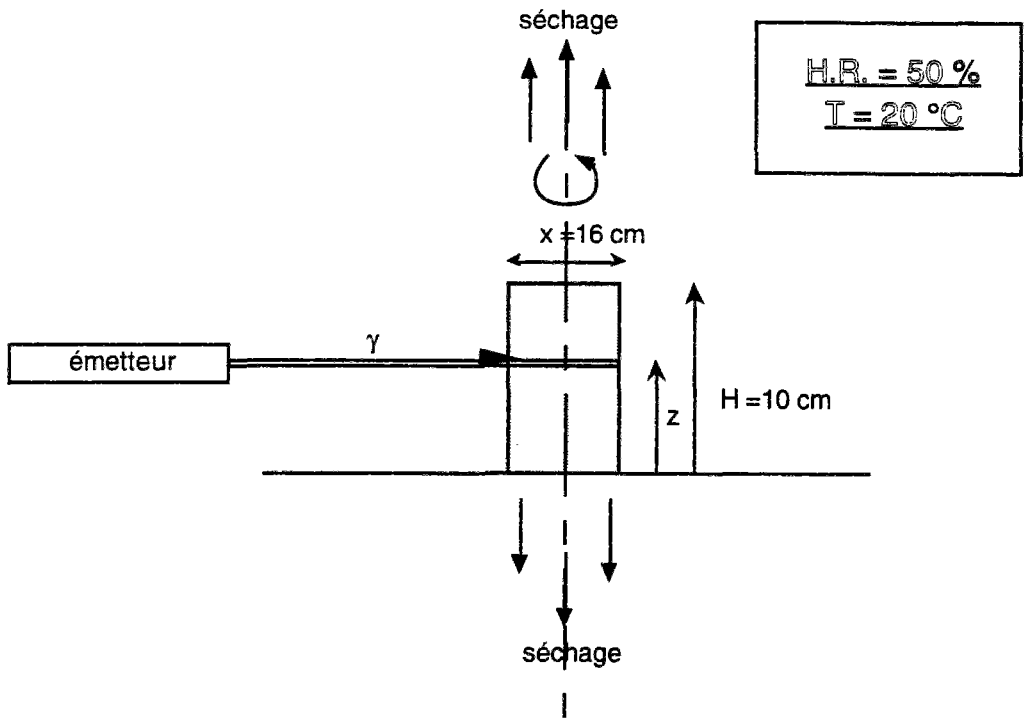


fig. 47 : Description de l'expérience de gammadensimétrie réalisée.

L'instant initial (t_i) correspond au moment où on enlève la protection aluminium des deux faces séchantes.

Les mesures ont été effectuées à des échéances (t) très fréquentes (toutes les semaines) au début de l'expérience, elles sont ensuite devenues mensuelles. Cependant, à cause du dysfonctionnement de l'appareil pendant une longue période, la moitié des essais s'est avérée inexploitable ! De plus, les aléas de fonctionnement de l'appareil nous ont conduits à limiter la durée des expériences à un an.

Références Bibliographiques du Chapitre III :

[1], [11], [30], [70], [71], [112], [113].

CINQUIEME PARTIE

- **Analyse des Résultats** -

Sommaire

- **Chapitre I** : Suivi de l'évolution de la Structuration des Matériaux

- **Chapitre II** : Analyse de la Microstructure des Matériaux Durcis par des méthodes classiques d'investigation

- **Chapitre III** : Analyse des Isothermes de Désorption et d'Adsorption de Vapeur d'Eau
  Caractérisation Texturale et Hydrique des Matériaux Durcis

- **Chapitre IV** : Analyse du Comportement Hydrique
  - Application au Séchage des Structures -

CHAPITRE I

Suivi de l'évolution de la Structuration des Matériaux

I - INTRODUCTION

Le suivi de la structuration des matériaux a été réalisé essentiellement pour la Série n° 2.

Il a regroupé notamment :
- la détermination des caractéristiques mécaniques des bétons,
- l'analyse de la phase liquide interstitielle des pâtes de ciment,
- la mesure de l'H.R. interne,
- la mesure des déformations endogènes libres,
- la détermination du degré d'hydratation.

II - CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX FRAIS

En ce qui concerne les matériaux frais, quelques caractéristiques de nos matériaux T.H.P. méritent d'être soulignées.

L'effet dispersant du fluidifiant utilisé dans nos matériaux T.H.P. est tout à fait net. En effet, dès son ajout aux autres constituants lors du malaxage, le matériau passe immédiatement d'un état très sec à un état très fluide. Puis, après malaxage, le béton "BH", contenant ce fluidifiant, malgré un rapport E/C égal à 0,27, présente un affaissement important au cône d'ABRAMS (NF P 18-451) a = 20 cm, alors que le béton ordinaire "BO" (E/C = 0,49) a un affaissement a = 5,1 cm, seulement, et que pour "B" (E/C = 0,45), a = 4,5 cm (cf. Annexes IX et X).
Cependant, ces matériaux T.H.P. ("CH" et "BH") ont une consistance fluide (le matériau s'écoule bien), mais visqueuse (nécessitant un bon malaxage).

D'autre part, lors du gâchage des matériaux T.H.P., on note une importante effervescence due au piégeage de nombreuses bulles d'air pendant le malaxage. Il semble que ceci soit justement dû au caractère fortement thixotropique de ces matériaux et à un effet entraîneur d'air de la fs ou du fluidifiant utilisés. Ces matériaux T.H.P., une fois durcis, présenteront un "bullage" résiduel important, visible à l'œil nu ou au microscope ($\varnothing \approx 0{,}1$ mm, cf. Chap. II). Toutefois, il semblerait que la teneur en air occlus reste faible (moins de 2 % du volume total).

L'utilisation de fs et de fluidifiant donnent un matériau polyphasé et qui reste stable à l'état frais : on ne note aucun ressuage sur "CH" (ou "BH") contrairement à "CO" et "BO". Ces caractéristiques persistent jusqu'au début de prise, bien que cette dernière survienne tardivement avec ces matériaux.

En effet, à la température T = 20 °C, le début de prise (mesuré à l'aiguille de VICAT) n'a lieu qu'au bout de 13 h 30 après le gâchage de "CH" (respectivement 5 h 30 avec "CO"). La fin de prise n'a lieu qu'après 22 h 15 avec "CH" (respectivement 9 h pour "CO"). L'utilisation d'un fluidifiant à forte teneur en sodium (groupement sulfonate SO_3Na), (cf. Annexe X) dans nos matériaux T.H.P. a un effet retardateur marqué sur la prise. En effet, les ions Na^+ issus du fluidifiant LOMAR D se dissolvent dans l'eau de gâchage et retardent ainsi l'hydratation du C_3A (cf. Annexe VII, § III).
Les échéances obtenues pour "CO" sont elles tout à fait classiques (cf. Deuxième Partie, Chap. II, § V).

III - CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES DES BÉTONS

III.1 - Essais réalisés

Des essais de compression uniaxiale ont été réalisés avec la presse hydraulique de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. (cf. Annexe XI), selon la norme NF P 18-406, à vitesse de chargement constante (0,5 MPa . s^{-1}), sur des cylindres de béton Ø16 x 32 cm (section : 200 cm^2).
Ces cylindres ont été préalablement enveloppés d'aluminium adhésif au moment du démoulage, afin de les préserver des échanges hydriques avec l'extérieur et de conserver ainsi le rapport E/C initial (l'absence d'échange est vérifiée par pesées). Les cylindres ont été conservés à T = 20 °C jusqu'à l'échéance des essais. Les faces d'appui des éprouvettes ont été surfacées au soufre (béton ordinaire) ou rectifiées par rodage (béton T.H.P.).

La détermination de la résistance caractéristique à la compression (f_c) a été effectuée conformément à la norme NF P 18-406 et le module d'YOUNG (E) a été calculé à partir de la courbe "contraintes-déformations" obtenue, grâce à des mesures extensométriques des déformations longitudinales de l'éprouvette, enregistrées pendant le chargement jusqu'à 1/3 et 1/2 de la force de rupture estimée (ces mesures ont été réalisées selon un mode opératoire L.C.P.C.).

III.2 - Résultats

Les résultats obtenus pour les bétons de la Série n° 2 sont consignés dans les tableaux et les figures suivants.
Ils représentent la moyenne des valeurs mesurées sur 3 éprouvettes.

	f_c (en MPa)	
Âge (en jours)	**BO**	**BH**
7	41,23	91,77
28	49,37	115,47
90	55,70	121,45

tableau 5 : Résistance caractéristique à la compression (f_c), en fonction de l'âge, pour les bétons de la Série n° 2, conservés sous enveloppe adhésive d'aluminium.

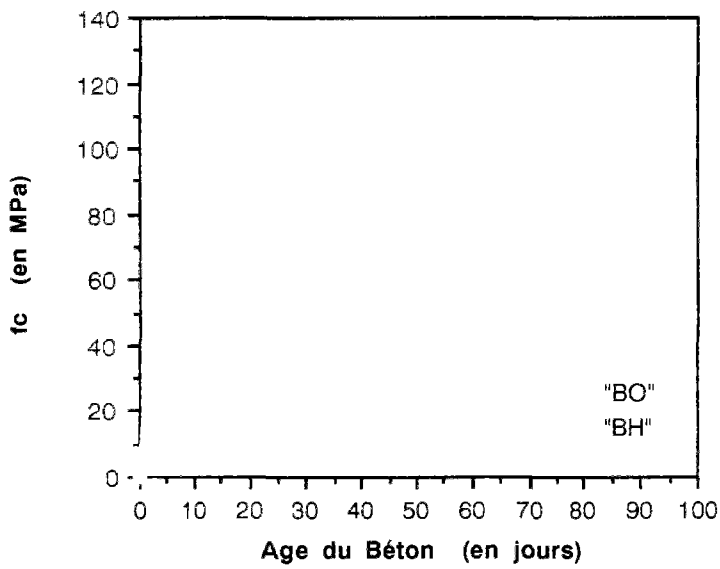


fig. 48 : Résistance caractéristique à la compression (f_c), en fonction de l'âge, pour les bétons de la Série n° 2, conservés sous enveloppe adhésive d'aluminium.

Sur les courbes, nous voyons nettement que la montée en résistance s'effectue beaucoup plus rapidement pour "BH" que pour "BO", mais qu'après 28 jours, les pentes de ces courbes $f_c = f_c(\text{âge})$ sont semblables. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par DE LARRARD ([72], [112]).

	E (en MPa)	
Âge (en jours)	**BO**	**BH**
7	41378	52236
28	45198	55070
90	47184	56741

tableau 6 : Module d'YOUNG (E), en fonction de l'âge, pour les bétons de la Série n° 2, conservés sous enveloppe adhésive d'aluminium.

En utilisant la formule réglementaire $E_{ij} = 11000 . (f_{cj})^{1/3}$, pour calculer le module d'YOUNG instantané (E_{ij}) à l'âge (j), à partir de la valeur expérimentale de (f_{cj}), nous obtenons :
pour "BO", E_{ij} calc. = 0,90 . E_j exp.
pour "BH", E_{ij} calc. = 0,96 . E_j exp.

La formule réglementaire s'applique visiblement également bien aux bétons T.H.P..

Nos résultats apparaissent donc cohérents et les valeurs obtenues pour les caractéristiques mécaniques (E et f_c) sont tout à fait conformes à celles issues de la littérature, en restant toujours supérieures à la moyenne des valeurs relevées à une échéance donnée ([72], [112]).

IV - ANALYSE DE LA PHASE LIQUIDE INTERSTITIELLE DES PÂTES DE CIMENT

IV.1 - Méthode et expériences réalisées

L'extraction de la phase liquide interstitielle de nos pâtes est réalisée par pression d'un piston étanche sur des éprouvettes cylindriques (d'environ 300 g pour "C" et "CO", et 325 g pour "CH") disposées dans une matrice de très grande résistance. Un dispositif particulier à cet essai s'adapte donc sur la presse hydraulique de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. (méthode développée au C.E.R.I.L.H. puis au L.C.P.C. par ZELWER, [103], [104]). Les montées en charge sont effectuées jusqu'à 2000 kN pour "C" et "CO" et 2500 kN pour "CH".

Les éprouvettes de pc destinées à ces expériences sont conservées jusqu'à échéance, à T = 21 °C, dans leurs moules et en enveloppe étanche, afin de maintenir constant le rapport E/C initial (la constance de la teneur en eau est vérifiée par pesée des échantillons avant et après stockage).

Les solutions extraites à différentes échéances sont analysées (H.R., pH, concentrations ioniques), les principaux ions à considérer dans le cadre de notre étude étant Na^+, K^+, Ca^{2+}, silicates et OH^-.

La mesure de l'H.R. régnant au-dessus de la solution extraite est effectuée à l'aide d'une sonde hygrométrique (cf. Annexe XI) dans un dessiccateur fermé hermétiquement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

La concentration totale en ions OH^- de la solution extraite est obtenue par titrage acido-basique avec HCl (N), on peut ainsi calculer une première valeur du pH de la solution (tableau 7).

On détermine ensuite les teneurs en Na_2O, K_2O (alcalis), CaO et SiO_2 par une méthode spectrométrique ("torche à plasma", cf. Annexe XI). On peut en déduire ici aussi $[OH^-]$ et le pH de la solution à partir de l'équation d'électroneutralité :
$[OH^-] = [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + [silicates]$,
La valeur de [silicates] étant négligeable par rapport aux autres concentrations, il n'est pas forcément nécessaire d'en tenir compte dans le calcul du pH.
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 8.

Les possibilités d'analyse offertes à partir de ces expériences sont toutefois limitées par les très faibles volumes recueillis à chaque extraction (quelques millilitres), en particulier pour les matériaux âgés (quantité importante d'eau de gâchage consommée par hydratation) et pour "CH" (quantité d'eau initialement faible) pour lequel il a été nécessaire d'augmenter la force de pression par rapport aux autres matériaux, afin d'obtenir un volume de solution qui soit analysable, et pour lequel l'extraction au delà de 12 jours était impossible. Cette méthode par extraction, permettant l'analyse directe de la solution interstitielle, est donc plus adaptée à des matériaux jeunes et de fort E/C.
De plus, les solutions obtenues, instables et sensibles à la carbonatation doivent être immédiatement stabilisées par acidification (après titrage acido-basique).

IV.2 - Résultats

Le tableau suivant regroupe, pour nos pc, les résultats de mesures de l'H.R. régnant au-dessus des solutions extraites et les valeurs du pH calculé à partir du titrage acido-basique avec HCl (N) de ces solutions.

Série	Formulation	Âge (jours)	H.R. (%)	pH
1	**C**	14	96	13,46
		90	-	13,56
2	**CO**	12	-	13,56
		26	98	13,29
2	**CH**	12	-	13,40

tableau 7 : Mesures de l'H.R. régnant au-dessus des solutions extraites et valeurs du pH calculé à partir du titrage acido-basique avec HCl (N) de ces solutions.

Le tableau suivant récapitule, pour nos pc, les concentrations ioniques déterminées par méthode spectrométrique et les valeurs du pH de la solution calculé à partir de ces concentrations.

Série	Formulation	Âge (jours)	$[Na^+]$ (10^{-3} mol.l^{-1})	$[K^+]$ (10^{-3} mol.l^{-1})	$[Ca^{2+}]$ (10^{-3} mol.l^{-1})	[silicates] (10^{-3} mol.l^{-1})	pH
1	**C**	14	51,61	245,96	2,32	-	13,47
		90	51,61	272,34	2,25	-	13,52
2	**CO**	12	64,14	92,50	4,26	0,046	13,22
		26	64,58	95,82	3,60	0,041	13,22
2	**CH**	12	169,75	37,62	1,35	0,778	13,32

tableau 8 : Concentrations ioniques déterminées par méthode spectrométrique et valeurs du pH de la solution calculé à partir de ces concentrations.

IV.3 - Analyse des résultats

La valeur de l'H.R. mesurée est d'environ 97 % et non 100 %, à cause de la présence d'ions dans la solution et en particulier d'ions alcalins (ces ions diminuent l'activité de la solution). Une plus forte teneur en alcalis conduit à une diminution de l'H.R. enregistrée (comparaison entre "C" et "CO", cf. tableaux 7 et 8). Ces valeurs sont conformes aux calculs donnés par HEDENBLAD en 1993, [170].

Les résultats obtenus mettent en évidence un accord correct entre les pH calculés par les deux méthodes. Nous avons ainsi pH ≈ 13,5, pour la Série n° 1 (ciment CPA HP de la Frette) et pH ≈ 13,4 (tableau 7) ou pH ≈ 13,3 (tableau 8) pour la Série n° 2 (ciment CPA 55 HTS du Teil). Ces valeurs sont tout à fait conformes à la bibliographie, (cf. Deuxième Partie, Chap. III, § V.3).
Nous pouvons déduire de la valeur du pH et des concentrations ioniques que la solution extraite aux échéances considérées est alcaline. Nous pouvons ainsi noter la faible teneur en ions Ca^{2+}, comparée à celle des alcalins, et sa diminution avec l'âge du matériau. Ceci est tout à fait cohérent avec le fait que la basicité augmente avec l'âge de la pâte et que, vu les constantes ioniques qui régissent les équilibres, dès que pH > 13, alors $[Ca^{2+}]$ << [alcalins] (cf. Deuxième Partie, Chap. III, § V.3).

Si nous considérons les résultats du tableau 8 (méthode de calcul du pH plus précise et plus fiable), nous constatons que la valeur du pH varie peu avec l'âge du matériau aux échéances considérées. Par contre, l'influence de la nature du ciment semble marquée au niveau des concentrations ioniques et des valeurs du pH. L'utilisation de ciment CPA 55 HTS conduit à des teneurs en alcalins plus faibles et consécutivement à des pH plus faibles. En effet, le ciment CPA HP contient plus de C_3A (9,73 %, au lieu de 3,03 % pour le ciment CPA 55 HTS). Or, quand C_3A réagit avec les ions SO_4^{2-}, il y a passage en solution des alcalis initialement incorporés dans le réseau du C_3A. Il y aura donc une dissolution d'alcalis dans la phase interstitielle plus importante dans le cas du ciment CPA HP. Cependant, nous allons voir dans la suite que la nature du ciment n'est pas seule en cause ici.

Le fait d'obtenir des concentrations en ions K^+ supérieures à celles en ions Na^+ est tout à fait classique pour des pc. Toutefois, nous pouvons remarquer que cette tendance s'inverse dans le cas des résultats obtenus pour "CH". Mais, la valeur particulièrement élevée obtenue pour $[Na^+]$ dans le cas de "CH", comparativement à "C" et "CO", s'explique tout simplement par la haute teneur en Na_2O du fluidifiant LOMAR D (13,47 %, à comparer avec 0,43 % pour le ciment CPA 55 HTS du Teil et avec 0,70 % pour la fs, cf. Annexe X). La haute teneur en ions Na^+ de la solution laisse penser que l'essentiel du fluidifiant est resté dans cette phase liquide, c'est à dire qu'il n'a pas été consommé chimiquement. Ceci est conforme à la bibliographie. En effet, une interaction physico-chimique avec les hydrates de la pcd aurait été mise en évidence pour un fluidifiant à base de mélamine (modification morphologique de la portlandite), mais pas pour un fluidifiant à base de naphtalène, [54].

A un âge donné, la valeur de $[K^+]$ diminue nettement de "C" à "CH", bien que les ciments aient des teneurs comparables en K_2O.
Ceci illustre tout d'abord que $[K^+]$ varie dans le même sens que le degré d'hydratation (α). Nous verrons en effet dans la suite de ce chapitre que : α("C") > α("CO") > α("CH").
Cette tendance s'explique par le fait que la totalité des ions K^+, initialement présents dans le ciment anhydre, ne peut se retrouver solubilisée dans la solution interstitielle, qu'à condition que le ciment soit complètement hydraté au moment de l'extraction. Or, d'après les valeurs de α (cf. § VI), ceci n'a des chances d'être vérifié que pour "C" à 90 jours, les deux autres formulations restant peu hydratées, même à très long terme. Une quantité d'ions K^+, qui est fonction de α (et donc du rapport E/C), se dissout donc dans la solution interstitielle.
De plus, $[K^+]$ diminue quand la teneur en fs augmente. En effet, au cours de la réaction pouzzolanique, la fs fixe des ions Na^+ et K^+ pour former des silicates de calcium hydratés riches en alcalis, ce qui fait chuter la concentration en ces ions de la solution interstitielle (cf. Deuxième Partie, Chap. IV, § V). Ce phénomène contribue par conséquent à la faiblesse de $[K^+]$, mesurée dans la solution extraite, pour "CH" par rapport aux autres formulations.

Ce dernier raisonnement peut s'appliquer également aux ions Ca^{2+} (adsorption de ces ions par la fs) pour expliquer la faible valeur de $[Ca^{2+}]$ obtenue pour "CH", comparativement aux autres formulations. On sait en effet que l'on enregistre une diminution du pH et des concentrations en OH^-, Na^+, K^+ et Ca^{2+}, après l'initiation de la réaction pouzzolanique.

Nous pouvons aussi constater que la concentration en silicates pour "CH" est plus élevée que pour "CO", à cause de la présence de fs.

En considérant la similarité des pertes relatives de masse calculées pour chaque échantillon à l'issue de l'extraction, à un âge et pour une formulation donnés, nous pouvons penser que les conditions expérimentales sont suffisamment reproductibles pour que le volume de solution extraite, en fonction de l'âge et de la formulation, soit significatif.
Moyennant quoi, nous pouvons remarquer que le volume de liquide extrait à 2000 kN ne représente qu'une faible part du volume de solution interstitielle contenu dans la pâte. C'est ce qu'illustrent les calculs, effectués sur une éprouvette de pâte de ciment "CO" (âgée de 28 jours dans l'état initial), de pertes relatives de masse (Δ) par rapport à l'état initial et de teneurs en eau massique (W), après extraction de la phase liquide à 2000 kN d'une part, et après étuvage à T = 40 °C du "culot" résiduel de matériau d'autre part (mode de séchage à l'issue duquel nous faisons ici l'hypothèse que le matériau est "sec") (cf. tableau 9). Nous pouvons aussi en déduire l'H.R. du matériau après extraction, à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau du matériau (cf. Chap. III).

	état initial	après extraction phase liquide	après étuvage à T = 40 °C
Δ (en %)	0	1,88	13,52
W (en %)	15,64	13,47	0
H.R. (en %)	98	85	0

tableau 9 : Etat hydrique d'une éprouvette de pâte "CO", âgée initialement de 28 jours, à différentes étapes de l'expérience.

V - AUTODESSICCATION DES MATÉRIAUX

Nous avons vu que les réactions d'hydratation des constituants du ciment s'accompagnaient d'autodessiccation, c'est à dire d'une diminution de l'H.R. interne de la pcd (ou du béton), si le matériau était protégé des échanges hydriques avec l'extérieur (cf. Deuxième Partie, Chap. II, § VII.3).

V.1 - Mesure directe de l'humidité relative interne

Il est possible d'évaluer expérimentalement la diminution d'H.R. interne d'un matériau due à l'autodessiccation par des mesures sur des éprouvettes protégées de tout échange hydrique avec l'extérieur et conservées à température constante.

V.1.1 - Description des expériences

Nous avons réalisé ce type de mesures sur nos matériaux, à T = 21 °C, de deux manières :
- par des mesures ponctuelles, à échéances fixées,
- par des mesures en continu débutant après le gâchage sur des éprouvettes durcissantes.

Pour les deux cas, nous avons adopté un dispositif expérimental de mesure de l'H.R. identique :
les éprouvettes sont installées dans un dessiccateur équipé d'un capteur thermo-hygrométrique *VAISALA*, étalonné par solutions salines (cf. Annexes VIII et XI), le dispositif étant rigoureusement étanche (méthode inspirée par COPELAND & BRAGG, WITTMANN, [23] et BUIL, [2], [131], cf. fig. 49). Une fois le dessiccateur fermé, le capteur se trouve au voisinage de la surface de l'échantillon de matériau. L'H.R., que nous mesurons dans la phase gazeuse au-dessus de l'échantillon, est identique, à l'équilibre, à celle que l'on mesurerait dans la phase gazeuse du réseau poreux à l'intérieur du matériau. Le volume d'air environnant l'échantillon dans le dessiccateur est réduit au maximum afin d'éviter les délais de mise à l'équilibre de la phase gazeuse, susceptibles d'engendrer un déphasage entre âge réel et H.R. mesurée. D'autre part, la variation d'H.R. par autodessiccation est a priori homogène dans tout le matériau. Les mesures que nous réalisons sont donc pertinentes pour mesurer "l'H.R. interne" et donc évaluer l'autodessiccation en fonction de l'âge du matériau.

Seules les procédures de mesure diffèrent entre les deux cas :
- pour les mesures ponctuelles, chaque éprouvette, préalablement conservée enveloppée de film étirable étanche et d'aluminium adhésif, à T = 21 °C, est fracturée en morceaux à l'échéance voulue et immédiatement installée dans le dessiccateur,
- pour le suivi en continu, chaque éprouvette est introduite avec son moule dès le gâchage dans le dessiccateur équipé d'un capteur et on ne touche plus au système tant que durent les mesures. On ne prend toutefois en considération les valeurs d'H.R. mesurées qu'une fois que la température est redescendue à T = 21 °C, après la prise.

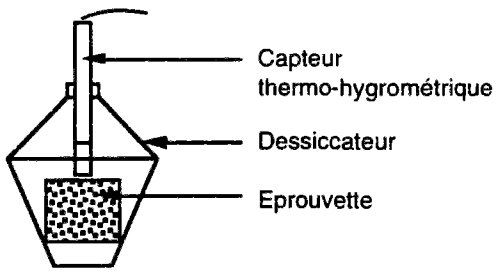


fig. 49 : Dispositif expérimental de mesure de l'H.R. interne d'une pâte ou d'un béton.

V.1.2 - Résultats

Les résultats chiffrés obtenus au cours de nos expériences sont consignés, pour quelques échéances particulières, dans le tableau suivant :

	H.R. (en %)			
Âge	**CO**	**CH**	**BO**	**BH**
28 jours	97,0	88,5	97,0	77,7
50 ...	96,2	84,5	96,5	75,9
2 mois	95,8	83,3 (85)	96,2	75,5
3 ...	95,0	81,5	95,8	74,4
4 ...	94,3	80,1	95,3	73,7
5 ...	93,9	80,1	95,0	73,2
6 ...	93,4	79,7	94,8	71,9
7 ...	92,9	79,6	94,6	71,2
8 ...	92,5	-	94,5	70,5
9 ...	92,0	-	94,3	69,8
1 an	90,6	-	93,7	69,3
820 jours	(86)	(75)	-	-

(Les valeurs entre parenthèses correspondent à des mesures ponctuelles, les autres valeurs étant obtenues avec les mesures en continu).

tableau 10 : Quelques résultats chiffrés des mesures d'H.R. interne effectuées par sonde hygrométrique, à T = 21 °C, sur les matériaux de la Série n° 2.

Les résultats complets, jusqu'à l'échéance de 6 mois, sont donnés dans la figure 50, sous la forme de cinétiques d'autodessiccation (diminution de l'H.R. interne en fonction de l'âge du matériau) pour les pâtes et les bétons de la Série n° 2.

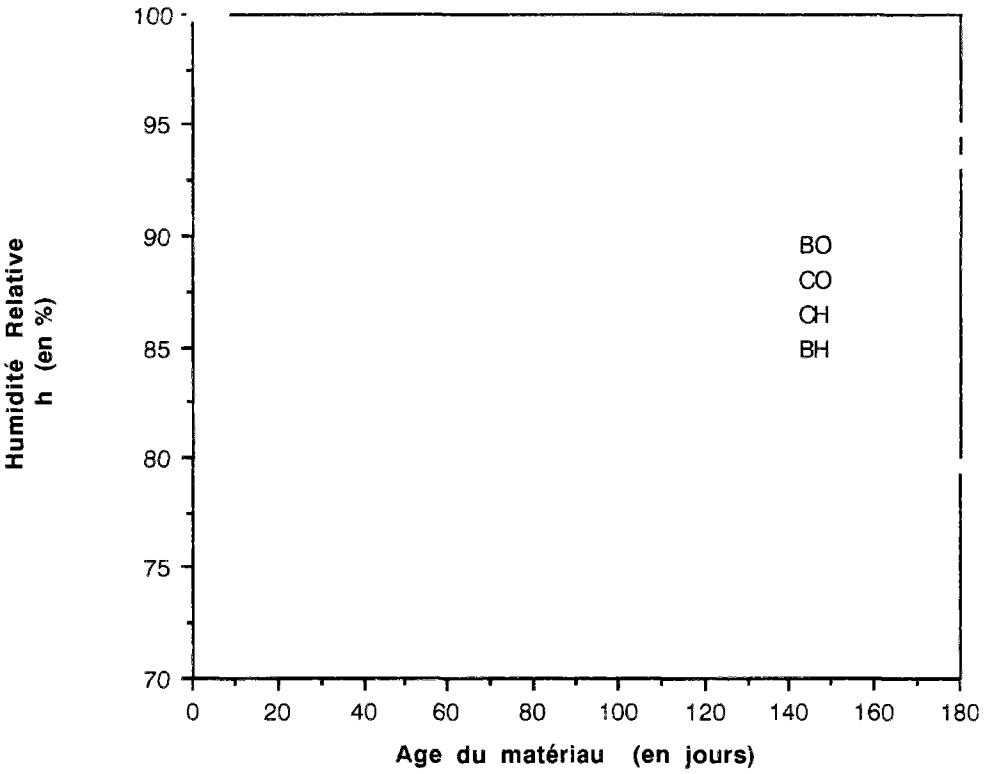


fig. 50 : Cinétiques d'autodessiccation (diminution de l'H.R. interne mesurée par sonde hygrométrique en fonction de l'âge) des matériaux de la Série n° 2, à T = 21 °C, jusqu'à l'échéance de 6 mois.

V.1.3 - Analyse des résultats

Nous constatons immédiatement, à la vue des résultats obtenus, que l'autodessiccation est fonction de la formulation du matériau.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer la forte autodessiccation que subissent les matériaux T.H.P.. La diminution d'H.R. enregistrée est particulièrement marquée dans les deux premiers mois.

En outre, les H.R. internes que nous avons mesurées sont tout à fait cohérentes avec les valeurs données dans la littérature. Ainsi, par exemple, pour un béton avec fumées de silice et de rapport E/C = 0,26, H.R. ≈ 75 % au bout de 50 jours, et H.R. ≈ 97 %, pour un béton de rapport E/C = 0,44, d'après les résultats reportés par BUIL dans [131]. Or, nos propres résultats donnent H.R. = 75,9 % pour "BH" et H.R. = 96,5 % pour "BO", à la même échéance.

V.1.3.1 - Influence du rapport E/solide

L'autodessiccation est en particulier fonction du rapport E/C : quand E/C diminue, l'H.R. interne diminue aussi, à une échéance donnée.
Nous nous apercevons en effet que la première condition pour enregistrer à brève échéance une diminution d'H.R. notable dans un matériau est que le rapport E/C de ce dernier ne soit pas trop élevé.

Cependant, à une échéance donnée, l'H.R. mesurée pour le béton "BH" est plus faible que pour la pâte de ciment "CH", bien que le rapport E/C de ce dernier matériau soit plus faible. Ceci est sans doute dû à la présence de granulats dans le béton "BH". En effet, au moment de la mise en contact des différents composants lors de la fabrication, la répartition de l'eau de gâchage est telle que le rapport E/C résiduel au niveau des zones interfaciales est supérieur à celui de la matrice pâte de ciment. Il en résulte, pour la matrice pâte, une quantité d'eau immédiatement disponible pour les réactions d'hydratation plus faible, ce qui engendrera une autodessiccation plus forte, que pour une pâte de ciment gâchée avec le même rapport E/C que "BH".
Cet effet est visiblement suffisamment important pour que le rapport E/C résiduel de la matrice pâte de "BH" soit même inférieur à celui de "CH".
Cet effet est très marqué pour "BH" car la quantité d'eau de gâchage est très faible, ce qui octroie au matériau une phase "capillaire" résiduelle très réduite (nous verrons d'ailleurs au Chapitre II que la porosité, mesurée par intrusion de mercure, des granulats contenus dans ce béton n'est pas négligeable devant celle de la matrice pâte).
Il apparaît donc que le paramètre pertinent, avec de tels matériaux, en ce qui concerne la diminution d'H.R. interne par autodessiccation, est le rapport E/solide de la formulation (cf. fig. 51).
Pour ce qui est des matériaux à fort E/C, l'adsorption d'eau au moment du gâchage au niveau des granulats est tout à fait négligeable devant la quantité d'eau se trouvant dans le reste de la matrice ciment. Le rapport E/solide n'aura par conséquent qu'une influence peu marquée par rapport à celle du rapport E/C (cas de "BO").

Les rapports E/solide des matériaux de la Série n° 2 sont donnés dans le tableau suivant.

Formulation	E/C (en %)	E/(C+S) (en %)	E/solide (en %)
CO	34,8	34,8	34,8
CH	19,6	17,8	17,5
BO	48,7	48,7	7,5
BH	26.7	24,2	4,7

E/C+S : rapport (massique) Eau sur (Ciment + Fs)

tableau 11 : Caractéristiques des matériaux de la Série n° 2.

Quand le rapport E/C est inférieur à une certaine limite, pour un ciment et à un âge donnés, l'H.R. interne mesurée est parfaitement corrélée (par une droite) au rapport E/solide de la formulation, qui représente la teneur en eau initiale totale du matériau.
C'est ce que montre la figure suivante, pour les formulations "CO", "CH" et "BH" de la Série n° 2 (ciment CPA 55 HTS du Teil) .
La limite supérieure pour le rapport E/C se situe entre 0,35 et 0,40, suivant le ciment utilisé, (0,37 pour la Série n° 2). Ceci fait que "BO" est exclu de cette corrélation.
Cette limite correspond à la valeur au-dessous de laquelle l'hydratation conduit au bout de 28 jours, à une autodessiccation, c'est à dire à une phase "capillaire" dispersée.
On retrouve souvent dans la littérature, cette valeur limite pour les pcd. Elle est considérée comme étant la limite au-dessous de laquelle, soit toute l'eau "capillaire" est consommée, soit l'hydratation qui se poursuit dans le matériau s'accompagne d'une diminution de l'H.R. interne et d'un retrait volumique (POWERS & BROWNYARD en 1948, [131], [166]).

Pour des bétons de rapport E/C ≥ 0,40, on enregistrera tout de même une autodessiccation, (bien que plus faible vis à vis des matériaux se trouvant sur la droite de corrélation) à cause de la présence des granulats. C'est ce qu'illustrent les résultats obtenus pour "BO".

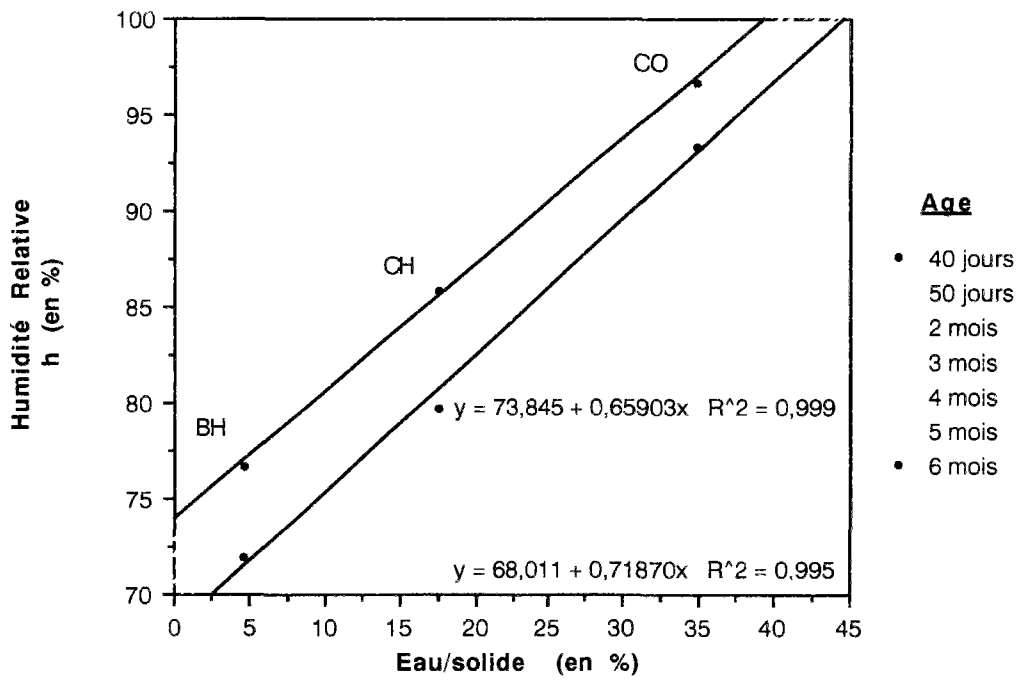


fig. 51 : Corrélation entre l'H.R. interne et le rapport E/solide de la formulation, au cours de la maturation, pour les matériaux de la Série n° 2.

La limite, exprimée en termes de rapport E/C, au-dessus de laquelle on n'enregistre pas d'autodessiccation, pour une pc, augmente légèrement en fonction de l'âge considéré, en même temps que la droite de corrélation se décale, comme l'illustre la figure 51.
Pour le ciment de la Série n° 2, nous pouvons lire sur ce graphique, qu'une pc de rapport E/C = 0,4 ne subira une autodessiccation (mesurable dans les conditions de nos expériences) qu'à partir de 50 jours et qu'au bout de 6 mois une pc de rapport E/C = 0,45 n'aura pas subi d'autodessiccation (en effet, à l'échéance considérée la droite de corrélation donne H.R. = 100 %, pour ces valeurs de rapport E/solide).
Pour les bétons, à rapport E/C équivalent, l'autodessiccation débutera à une échéance plus courte à cause de l'influence des granulats.

Pour les matériaux se trouvant sur une telle droite de corrélation, le fait que l'on ait à faire à une pâte ou à un béton, la teneur en fs, ..., n'ont pas d'autre influence que celle d'intervenir dans le rapport E/solide. Ce dernier point concernant l'influence de la fs est d'ailleurs en accord avec les constatations faites par BUIL lors d'une comparaison entre les courbes d'autodessiccation de deux mortiers avec et sans fs, mais de même rapport E/C. Ces courbes ne montrant qu'une faible différence, ceci le laissait penser que la fs avait peu d'effet spécifique dans le phénomène d'autodessiccation, [131]. De même, SELLEVOLD & al. ont constaté que le dosage en fs n'avait pratiquement pas d'influence sur l'H.R. interne d'un matériau de faible E/C, [136].
Ainsi, l'ajout de fs ne semble avoir pour seule influence que le fait d'intervenir dans le rapport E/solide. Et, si l'on n'exprime pas les résultats en fonction de ce paramètre, les conclusions issues de la littérature peuvent paraître contradictoires. Ainsi, des résultats tels que

"l'autodessiccation est influencée par la teneur en fs et par la diminution du rapport E/C" ([59], [126]), peuvent laisser croire à un effet spécifique des fs, ce qui est contradictoire avec les conclusions des auteurs précédemment cités. Il serait plus exact de dire que l'autodessiccation augmente avec la diminution du rapport E/C+S ou E/solide.

Nous avons donc obtenu que l'H.R. interne diminue (ie l'autodessiccation est plus forte), quand le rapport E/solide diminue. Il découle directement de ce résultat deux points particulièrement intéressants.

Tout d'abord, à rapport E/C égal, la diminution d'H.R. pour un béton est plus importante que pour une pc, puisque les granulats de la composition du béton diminuent le rapport E/solide de ce dernier par rapport à celui de la pâte.

Ensuite, pour les bétons ou pc à faible rapport E/C, l'autodessiccation est intense.
Ainsi, les matériaux T.H.P. ont une autodessiccation plus importante que leurs homologues ordinaires. Le béton "BH" subit une autodessiccation très forte qui conduit au bout de 6 mois à H.R. ≈ 72 % et au bout d'un an à H.R. ≈ 68 %.
Dans le cas des matériaux classiques (E/C ≈ 0,5), l'autodessiccation reste faible. Ainsi, l'humidité relative régnant à l'intérieur de "BO" au bout de 6 mois est H.R. ≈ 95 % et H.R. ≈ 94 % au bout d'un an. On trouve d'ailleurs dans la littérature que l'H.R. à long terme de ces matériaux ne descend pas au-dessous de 85%.

La diminution de la quantité d'eau et/ou l'augmentation de la quantité de granulats, dans une formulation, conduisent donc à augmenter l'autodessiccation du matériau durci.

V.1.3.2 - Influence de la nature du ciment

Le ciment utilisé a aussi son importance dans le phénomène d'autodessiccation.
En effet, les besoins en eau d'un ciment pour son hydratation sont déterminés par sa nature (composition chimique, finesse, ...) et vont donc directement se traduire par une autodessiccation plus ou moins prononcée.

Ainsi, les valeurs d'H.R. interne obtenues à long terme sur des pâtes de rapport E/C similaire varient beaucoup dans la littérature, non seulement à cause de la précision des mesures, mais aussi à cause des différents ciments utilisés. Avec des pâtes H.P., on trouve des valeurs allant de 70 à 87 %. Pour des pâtes de rapport E/C = 0,4, les H.R. vont de 85 à 92 %.
ATLASSI a d'ailleurs mis en évidence un écart d'environ 10 %, sur l'H.R. interne mesurée sur des mortiers de rapport E/C = 0,4 gâchés avec différents ciments (respectivement 5 %, quand E/C = 0,6), [126].
L'un des paramètres les plus influents est sans doute la teneur en C_3A du ciment, vu que l'ettringite qui se forme à partir de cet anhydre est très consommatrice d'eau (sa formule contient environ 32 H_2O).
Ainsi, pour un rapport E/solide et à un âge donnés, un matériau gâché avec un ciment ayant de faibles besoins en eau (faible teneur en C_3A) tel que, par exemple, le CPA 55 HTS du Teil correspondant à la Série n° 2 (3,03 % de C_3A), aura une autodessiccation plus faible que celui préparé à partir d'un ciment à plus forte teneur en C_3A tel que, par exemple, le CPA HP de la Frette correspondant à la Série n° 1 (9,73 % de C_3A).

Il faut signaler que le ciment que nous avons utilisé (CPA 55 HTS du Teil) est très particulier à cause de ses très faibles besoins en eau. Ce qui fait que, pour un rapport E/solide et à un âge donnés, des matériaux gâchés avec un ciment plus classique conduiront à des H.R. internes plus faibles que celles que nous avons obtenues. Cependant, en ce qui concerne les formulations T.H.P., les ciments utilisés sont plus proches les uns des autres car l'objectif recherché avec ces formulations est justement de faibles besoins en eau.
C'est ce que confirme la bibliographie.

Pour une pâte avec E/C = 0,3, WITTMANN trouve H.R. = 92,5 % au bout de 60 jours [23], et SELLEVOLD & al. trouvent H.R. = 82 % au bout d'un an [136].
Nous trouvons pour "CO" (E/C = 0,35) H.R. = 95,8 % et H.R. = 90,6 % respectivement pour ces deux échéances.
Pour une pâte avec E/C = 0,2 et S/C+S = 0,08, SELLEVOLD & al. trouvent H.R. = 77 % au bout d'un an, [136]. Pour "CH", nous trouvons environ H.R. ≈ 75 %.

Un autre paramètre important est la teneur en alcalis du ciment.
En effet, lors de la mise en présence du ciment et de l'eau, les ions issus des zones du ciment en contact avec la phase liquide interstitielle se dissolvent dans cette dernière et imposent à la solution une activité inférieure à 1.
Or, d'après les valeurs des concentrations ioniques mesurées, tous les autres ions sont négligeables devant les alcalins qui sont largement majoritaires, (cf. § IV).
La diminution d'activité engendrée par la présence des ions alcalins dans la phase interstitielle, se traduisant par une diminution de l'H.R. interne mesurée (H.R. ≈ 97 %), croît avec la concentration de ces ions, donc avec la teneur initiale en alcalis du ciment (pratiquement tous les Na_2O et K_2O initiaux se retrouvent sous forme d'ions Na^+ et K^+, si le ciment est complètement hydraté, car les produits de solubilité sont très élevés), (cf. § IV).

Nous pouvons dire en conséquence qu'une faible teneur en C_3A et en alcalis pour un ciment, contribue à une faible autodessiccation pour le matériau gâché avec un tel ciment.

Il est cependant nécessaire de préciser que la composition ionique de la phase liquide interstitielle dépend non seulement de la composition chimique du ciment, mais aussi de celle des fs et des adjuvants (fluidifiant) éventuellement présents. Dans le cas particulier de nos formulations, la fs et le fluidifiant LOMAR D utilisés ont des teneurs en alcalis non négligeables (cf. Annexe X), ce qui influence nettement les concentrations ioniques, (cf. § IV).

V.1.3.3 - Conséquences du point de vue de la durabilité

L'importante diminution de l'H.R. interne des bétons T.H.P., qui conduit à H.R. = 80 % au bout de 15 jours pour notre formulation, présente un intérêt indéniable pour la durabilité des structures.
La très faible quantité de phase liquide résiduelle contenue dans ces bétons va, d'une part, réduire considérablement les transferts ioniques (et en particulier ceux d'agents agressifs provenant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau) vers les zones à risques, et d'autre part limiter la formation de produits de réactions pathologiques qui provoquent le gonflement et l'éclatement des bétons, tels que l'ettringite secondaire (réaction sulfatique) et le gel silico-calco-potassique C-K-S-H (réaction alcali-silice).
En effet, ces derniers nécessitent beaucoup d'eau pour se développer (la composition chimique de l'ettringite contient environ 32 molécules H_2O et celle du gel C-K-S-H sans doute plus).

Ainsi, nous avons observé au M.E.B. (cf. photos 1 et 2) des formations de gel silico-calco-potassique (du type produit de la réaction alcali-silice) en surface d'échantillons de béton "BO", mais pas sur "BH". Les deux formulations avaient été conservées trois ans à H.R. = 100 % et à température ambiante. Cette formation de gel n'est en aucun cas représentative de l'état interne du matériau (nous ne sommes pas en présence de granulats réactifs), elle n'est due qu'à des conditions particulières de conservation de ces échantillons. Cependant, elle met peut-être en évidence la plus grande aptitude de "BO" à développer ce gel (quantité et composition de la phase liquide adéquates) par rapport à "BH". L'aspect craquelé du gel sur les photos résulte de la dessiccation sous vide préalable à l'observation de l'échantillon au microscope.

D'ailleurs, de nombreux auteurs, se basant sur des constatations expérimentales ou sur des statistiques à partir de cas réels sur ouvrages, avancent qu'au-dessous de H.R. = 80 %, et à

température ambiante, on ne décèle pas de gonflements dus à une réaction alcali-silice, même si les autres conditions sont remplies (ciment et granulats réactifs), [117].

L'auto-protection du matériau ne sera quasiment pas modifiée par les conditions climatiques auxquelles le matériau T.H.P. sera exposé, car, comme nous allons le voir, ces matériaux sont extrêmement peu poreux (cf. Chap. II) et les transferts gazeux ou liquides (humidité ou agents agressifs) sont par conséquent tout à fait limités (cf. Chap. IV) dans de tels milieux. De ce fait, un séjour prolongé en atmosphère humide ne modifiera quasiment pas l'H.R. interne du matériau.

Cependant, la présence de fs au sein d'un matériau peut présenter un risque potentiel de réaction alcali-silice.
En effet, après gâchage, il peut subsister dans le matériau des micro-agglomérats de fs. Ceci a tendance à se produire, dans le cas de la fabrication des coulis plutôt que des bétons, avec certains types de fs, parce que le malaxage n'est pas suffisant pour "défloculer" complètement les grains de fs.
Ces agglomérats de fs vont alors réagir avec les ions alcalins de la solution interstitielle pour former à cet endroit du gel C-K-S-H. Naturellement, ce gel ne présentera de danger que si le gonflement a lieu quand le matériau est durci.
Nous avons observé au M.E.B. et détecté par E.D.S. (Spectromètre Dispersif en Energie), sur des échantillons de "CH" âgés de 2 ans et conservés à H.R. = 100 % et à T = 21 °C, des formations locales de gel C-K-S-H fortement siliceux à l'emplacement présumé de micro-agglomérats de fs dans les pores (cf. photo 3). Nous pouvons voir sur la photo 3 que dans la zone de gel prend naissance une microfissuration qui se propage dans la pâte, engendrée par le gonflement inhérent à la formation du gel dans le matériau durci.
De tels phénomènes ont déjà été constatés dans des bétons ou des produits de réparation.

V.1.3.4 - Conséquences de l'autodessiccation sur l'hydratation

Il découle en outre de nos résultats, que l'H.R. interne limite, au-dessous de laquelle les réactions chimiques d'hydratation s'arrêtent, quelle que soit la quantité de ciment résiduelle, est plus basse que ce que l'on imaginait auparavant (H.R. = 80 % pour POWERS & BROWNYARD en 1948, [166] et H.R. = 75 % pour ATLASSI en 1991, [126]), puisque l'autodessiccation se poursuit, pour certains de nos matériaux, jusqu'à environ H.R. = 70 % (H.R. ≈ 68 %, pour "BH" au bout d'un an).
En effet, même si l'eau "capillaire" fait défaut, les grains de ciment anhydre, plus hydrophiles que les hydrates, utilisent l'eau adsorbée de ces derniers pour s'hydrater.
L'hypothèse de limite à H.R. = 80 %, avait d'ailleurs déjà été mise en défaut par WITTMANN en 1968 [23], mais elle continue encore à être parfois prise en considération de nos jours.

photo 1 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par électrons secondaires (grossissement x 80), sur la surface sciée d'un échantillon de béton **"BO"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (séchage sous vide et métallisation à l'or).

photo 2 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par électrons secondaires (grossissement x 300), sur la surface sciée d'un échantillon de béton **"BO"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (séchage sous vide et métallisation à l'or).

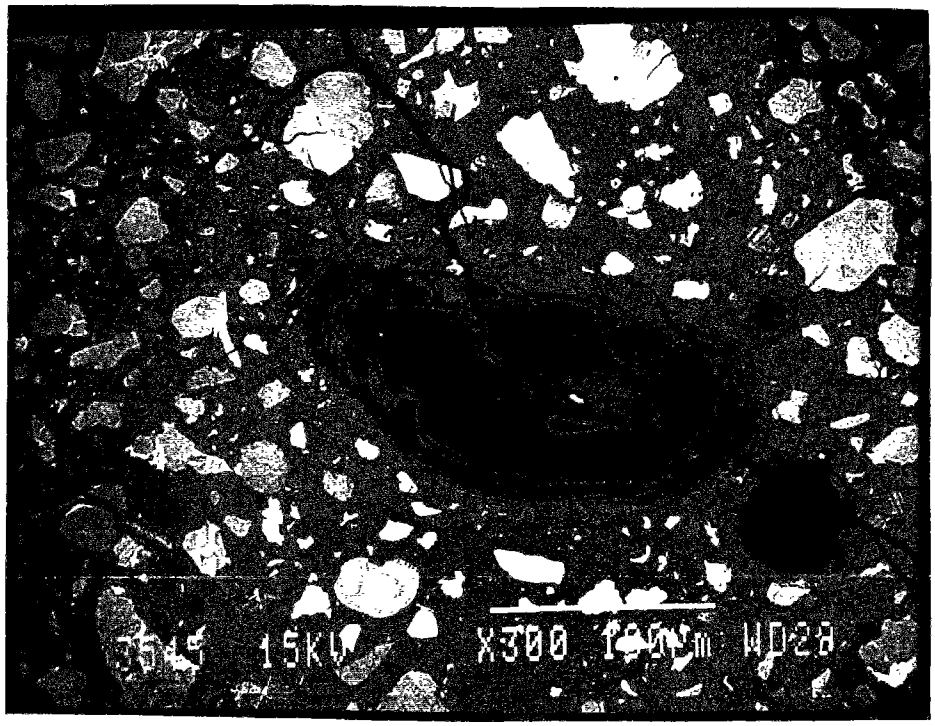


photo 3 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 300), sur la surface polie d'un échantillon de pcd **"CH"** âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

V.2 - Suivi de l'autodessiccation par sondes capacitives

V.2.1 - Description des expériences

L'autodessiccation de nos matériaux peut aussi être suivie par une autre méthode : les sondes capacitives.
Cette technique, mise au point à l'origine pour le suivi du séchage des bétons, est développée au L.R.P.C. d'Angers. Son principe est le suivant :
la variation de la quantité d'eau évaporable d'un matériau se traduit par une variation de la capacité entre deux électrodes implantées dans ce matériau, ce qui modifie la fréquence de résonance d'un oscillateur relié à ces électrodes.

Pour ce qui nous intéresse ici, c'est à dire en l'absence d'échange d'eau entre l'éprouvette et le milieu extérieur, ces sondes vont nous permettre de suivre la diminution de la quantité d'eau évaporable due à l'hydratation du ciment (transformation en eau chimiquement liée).

Des mesures ont ainsi été réalisées, à T = 21 °C, par cette méthode capacitive sur des éprouvettes cubiques (de 10 cm de côté). Au moment du démoulage (à l'âge d'un jour), les électrodes ont été implantées dans les réservations prévues, dans les cubes que l'on a entièrement recouverts de deux couches d'aluminium autocollant.
Ces essais ont eu lieu sur les matériaux de la Série n° 2.
Des pesées régulières des éprouvettes nous ont permis de vérifier l'étanchéité de la protection vis à vis de l'évaporation : aucune variation de masse (au gramme près, sur des éprouvettes d'environ 2,5 kg) n'a été enregistrée pendant la durée des expériences.

V.2.2 - Résultats

Les résultats obtenus au cours de ces expériences, exprimés en fréquence, sont portés dans la figure suivante, en fonction de l'âge, pour les matériaux de la Série n° 2, jusqu'à l'échéance d'un an.

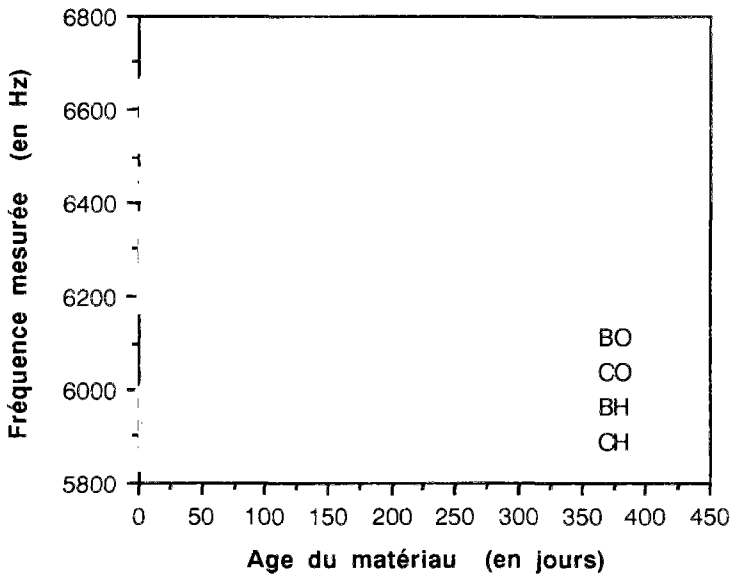


fig. 52 : Cinétiques d'autodessiccation des matériaux de la Série n° 2 suivies par sondes capacitives au cours de la maturation du matériau.

Nous retrouvons par cette méthode aussi, pour un ciment donné, la corrélation entre le paramètre mesuré traduisant l'autodessiccation (ici la fréquence) et le rapport E/solide. Nous

pouvons voir que cela est vrai, quel que soit l'âge considéré, à partir de 28 jours pour les formulations "CO", "CH" et "BH" (cf. fig. 53).

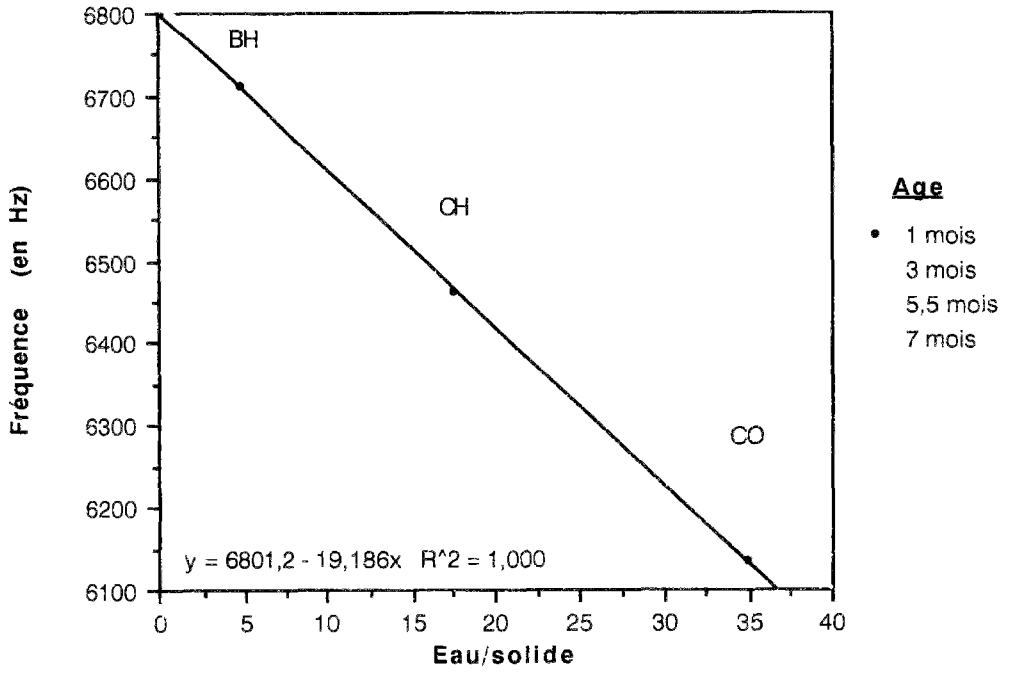
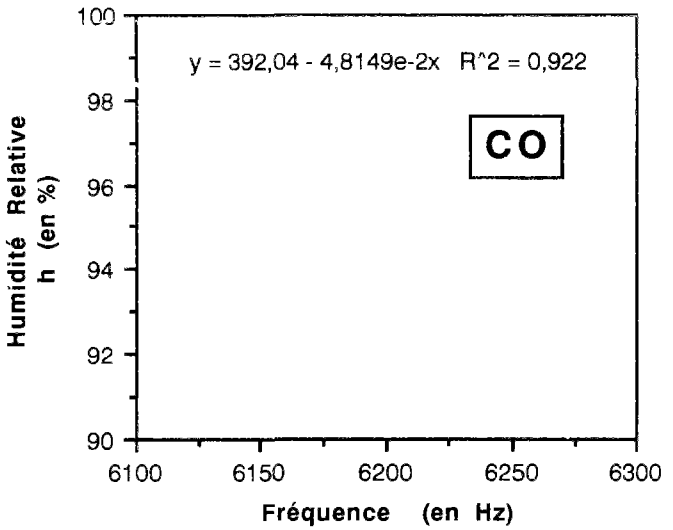


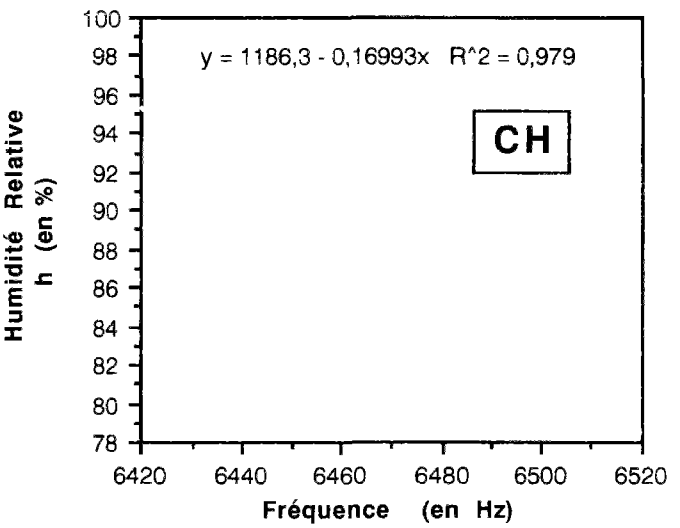
fig. 53 : Corrélation entre la fréquence mesurée par sonde capacitive et le rapport E/solide de la formulation, pour les matériaux de la Série n° 2.

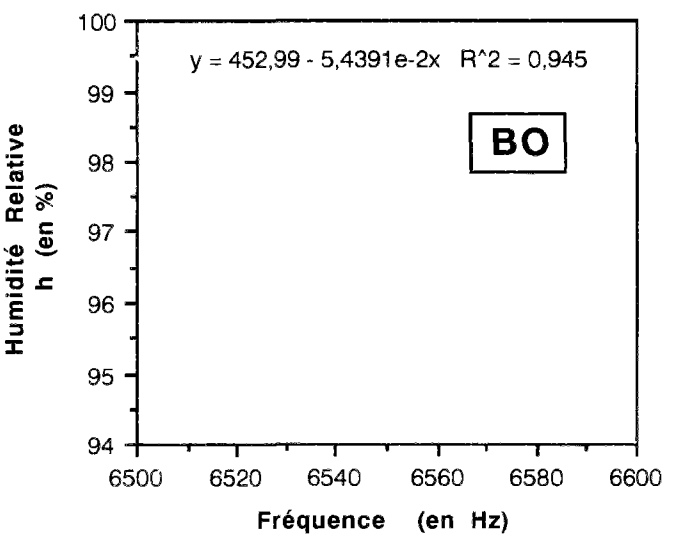
V.2.3 - Corrélation entre fréquence et H.R. interne

L'information donnée en fréquence par ces mesures peut être traduite en H.R. car les deux paramètres sont parfaitement corrélés.
Nos résultats expérimentaux mettent en effet en évidence une relation linéaire entre H.R. (mesures hygrométriques précédemment décrites) et fréquence (mesures capacitives) enregistrées au cours du temps sur un matériau de même formulation.
Cette corrélation est illustrée dans la figure 54, jusqu'à 6 mois pour "BO", "CH" et "BH" et jusqu'à un an pour "CO", car nous disposions déjà de mesures jusqu'à cette échéance pour cette pâte au moment du tracé des graphiques.
Les points expérimentaux peuvent apparaître souvent dispersés de part et d'autre de la droite de corrélation à cause de la fluctuation importante des fréquences. Aussi, dans le cas où plus de précision est nécessaire pour cette corrélation (étalonnage), il est préférable de "lisser" la courbe des fréquences avant comparaison avec celle des H.R.. Ceci conduit alors à une excellente corrélation entres ces deux courbes, comme l'illustre la figure 55 pour "CH".

Les droites de corrélation obtenues peuvent fournir l'étalonnage des sondes capacitives pour la mesure de l'H.R. interne d'un matériau. Ainsi, des mesures par sondes capacitives peuvent permettre de suivre à long terme la diminution d'H.R. interne due à l'autodessiccation dans des bétons ou des pâtes de ciment.







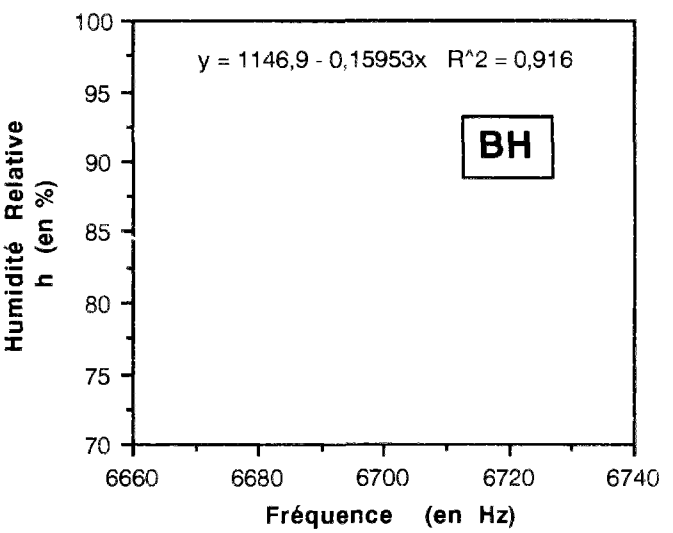


fig. 54 : Corrélation entre la fréquence mesurée par sonde capacitive et l'H.R. mesurée par sonde hygrométrique au cours de la maturation, pour les matériaux de la Série n° 2.

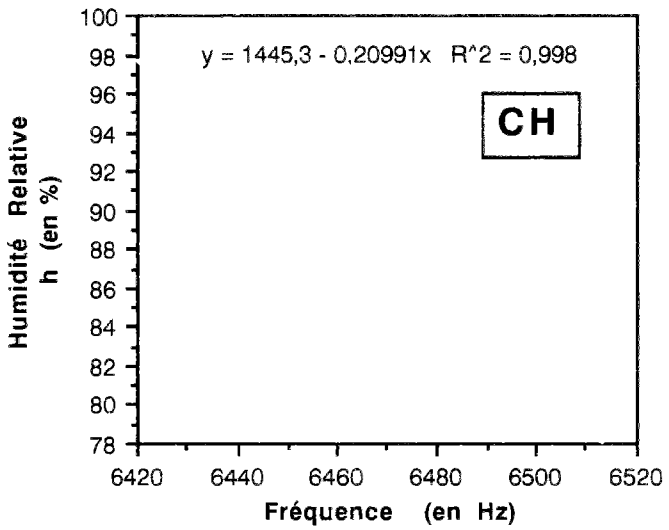


fig. 55 : Corrélation entre la fréquence (lissée) mesurée par sonde capacitive et l'H.R. mesurée par sonde hygrométrique au cours de la maturation de "CH".

V.3 - Mesure des déformations endogènes libres

V.3.1 - Définition des déformations endogènes

On appelle déformations endogènes d'une pâte de ciment ou d'un béton, les déformations enregistrées sur un matériau protégé de tout échange hydrique avec le milieu environnant et conservé à température ambiante constante (toutefois, au moins au début de l'essai, on ne se trouve pas en conditions isothermes dans l'éprouvette, car les réactions d'hydratation y provoquent des variations de température notables).

V.3.2 - Origines des déformations endogènes

Les déformations endogènes vont donc trouver leur origine essentiellement dans les processus physico-chimiques liés aux réactions d'hydratation des constituants du ciment.

Les différentes composantes de ces déformations endogènes sont les suivantes (cf. Deuxième Partie, Chap. II) :

- la contraction LE CHATELIER (les réactions d'hydratation se produisent avec diminution du volume molaire),
- le gonflement résultant de l'augmentation de porosité due à la croissance cristalline de l'ettringite et de la portlandite (cf. "*gonflement ettringitique*" en Annexe VII, § II),
- le retrait d'autodessiccation, lorsque les pores "capillaires" ont commencé à se vider sous l'effet des réactions d'hydratation,
- le retrait thermique qui varie en fonction des pertes thermiques dans l'épaisseur des pièces et de l'intensité du flux thermique dû à l'exothermie de la réaction.

V.3.3 - Description des expériences réalisées

Les déformations endogènes libres des matériaux de la Série n° 2 ont été suivies dès le démoulage (à l'âge d'un jour) et pendant 2 ans par la mesure des déformations longitudinales d'éprouvettes prismatiques préservées de la dessiccation par double enveloppe de papier aluminium adhésif (cf. § IV.1) et conservées à T = 20 °C (dans une salle à H.R. = 50%).
Ces mesures ont été effectuées au rétractomètre (cf. Annexe XI) sur des éprouvettes équipées de plots, de dimensions 4*4*16 cm pour les pâtes et 7*7*28 cm pour les bétons (NF P 15-413).
Ces éprouvettes ont été régulièrement pesées, afin de vérifier l'absence de séchage.

V.3.4 - Résultats

Quelques résultats chiffrés sont résumés dans le tableau suivant.
La longueur de référence (l_0), adoptée pour le calcul des microdéformations $\varepsilon = (l - l_0 / l_0) \cdot 10^{-6}$ (où l est la longueur de l'éprouvette à l'échéance de la mesure), est celle du prisme un jour après sa fabrication.
Les valeurs des déformations obtenues (en valeurs absolues) représentent la moyenne effectuée sur 3 éprouvettes.

	Microdéformations			
Âge (en jours)	**CO**	**CH**	**BO**	**BH**
7	492,5	765	50	105
28	707	1290	89	170
90	870	1540	113	205
120	910	1580	116,7	205
325	1110	1667,5	156,7	215
710	1340	1760	198,3	217,5

tableau 12 : Déformations longitudinales endogènes libres, à T = 20 °C, des matériaux de la Série n° 2, données pour quelques échéances particulières.

Les courbes complètes donnant les déformations en fonction de l'âge des matériaux sont représentées dans la figure suivante :

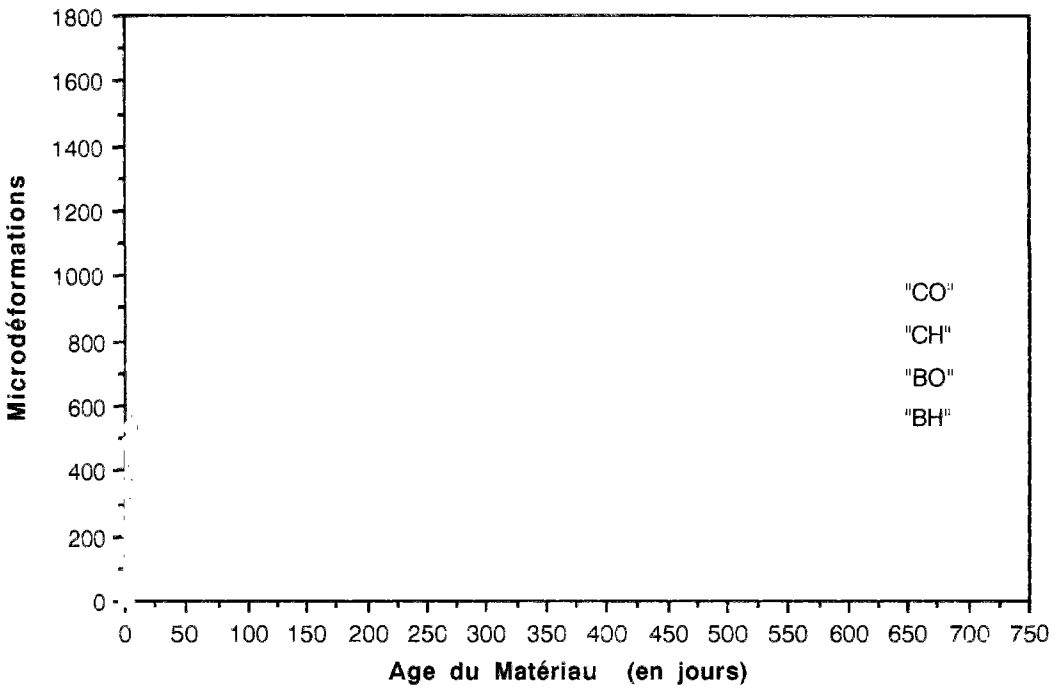


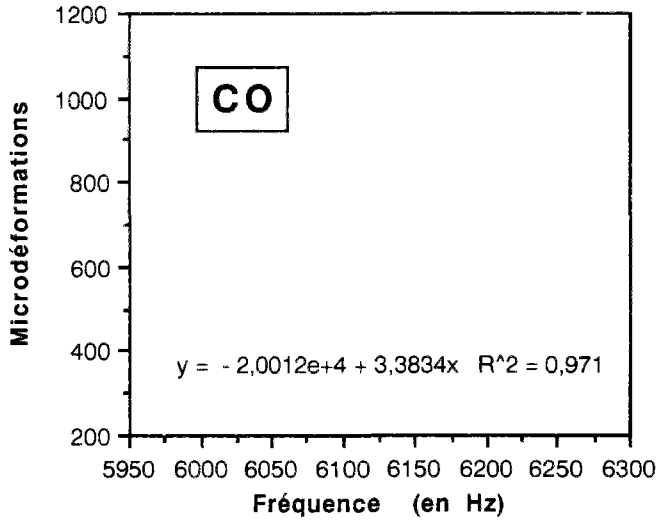
fig. 56 : Déformations longitudinales endogènes libres, à T = 20 °C, des pâtes et des bétons de la Série n° 2, en fonction de l'âge des matériaux.

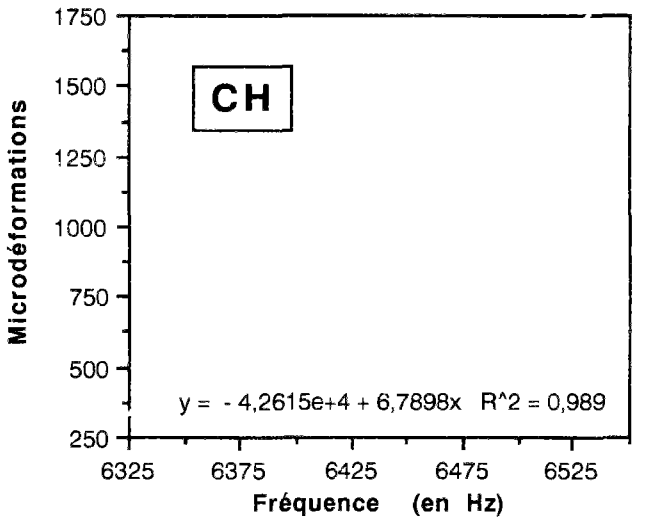
V.3.5 - Corrélation entre déformations endogènes libres et fréquences

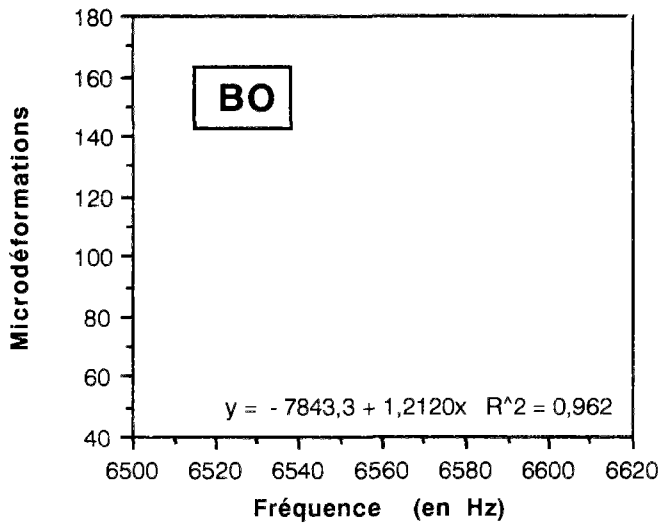
La figure suivante met en évidence la corrélation (linéaire) existant entre les déformations longitudinales endogènes libres, mesurées au rétractomètre sur prismes, et les fréquences, mesurées par sonde capacitive sur cubes, pour les matériaux de la Série n° 2. Cette comparaison est faite au cours de la maturation des matériaux, depuis l'âge de quelques jours jusqu'à plus d'un an.

Nous pouvons constater que les dimensions des éprouvettes n'ont pas d'influence sur la cinétique d'autodessiccation.

Toutefois, pour "CH" et plus particulièrement pour "BH", il est difficile de conclure quant à cette corrélation à long terme, car les fréquences mesurées sont alors très peu évolutives.







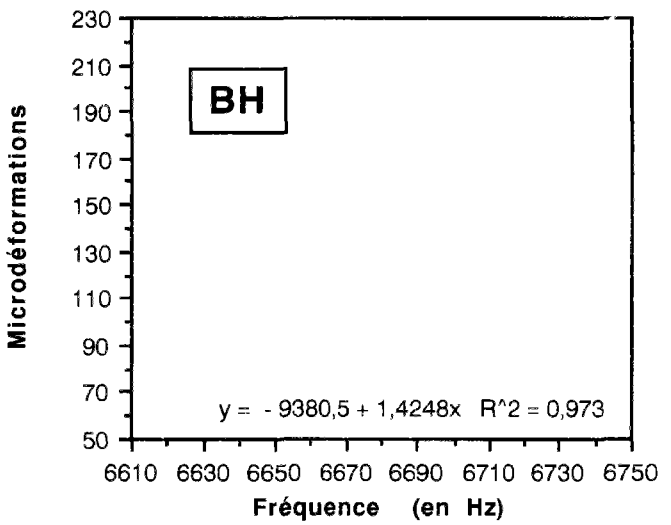


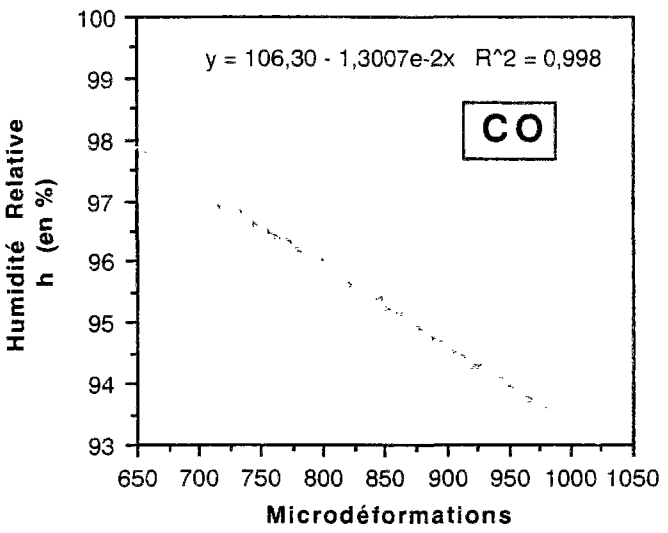
fig. 57 : Corrélation entre les déformations longitudinales endogènes libres et les fréquences mesurées par sonde capacitive sur les matériaux de la Série n° 2.

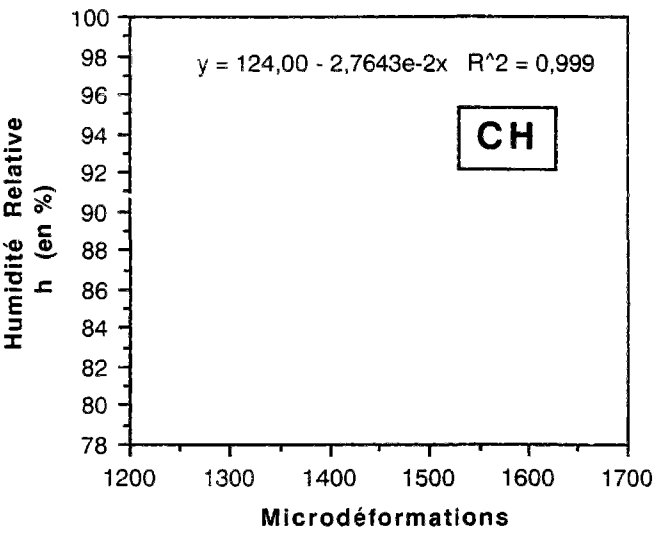
V.3.6 - Corrélation entre déformations endogènes libres et H.R. interne

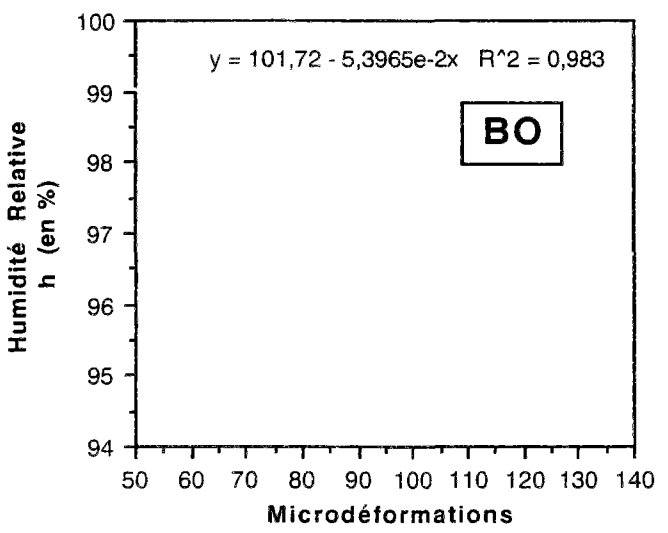
Nos mesures de déformations endogènes libres sont parfaitement corrélées (droite) avec celles d'H.R. interne obtenues par capteur hygrométrique sur des éprouvettes de même matériau, à partir de 28 jours et jusqu'à 6 mois, comme l'illustre la figure 58 pour les matériaux de la Série n° 2, sauf pour "BH". Pour ce dernier matériau, nous enregistrons un changement de pente marqué de la droite de corrélation pour H.R. ≈ 76 %.

Nous pouvons déduire de tout ceci, tout d'abord qu'à partir de 28 jours, les déformations endogènes coïncident exactement avec la diminution de l'H.R. interne du matériau (pour H.R. ≥ 76 %). Autrement dit, à partir de 28 jours, les déformations endogènes que nous avons enregistrées représentent exactement les déformations de retrait d'autodessiccation du matériau.
Ceci signifie qu'à partir de cette échéance, il n'y a plus d'effet notable de croissance cristalline (nous ne sommes pas dans une situation de formation d'ettringite secondaire pathologique) et que la contraction LE CHATELIER devient très peu perceptible (le matériau étant suffisamment solidifié). De plus, nous avons constaté expérimentalement que les effets thermiques étaient toujours limités, dans nos éprouvettes de petites dimensions, à la période post-prise.
Le changement de pente de "BH" pour H.R. ≈ 76 %, peut être interprété de la manière suivante. Au-dessous de cette valeur, la diminution d' H.R. est due essentiellement à la diminution de la couche d'eau adsorbée ; c'est l'eau des hydrates qui est consommée (en effet, H.R. ≈ 76 % correspond à $r_p \approx 50$ Å, c'est à dire au commencement de la porosité du gel C-S-H, donc si l'H.R. descend au-dessous de cette limite, c'est l'eau de ces hydrates qui est enlevée, cf. Chap. III).
Dans ce domaine d'H.R., à faible teneur en eau "capillaire", on ne peut plus considérer que la variation de dépression capillaire soit l'origine essentielle des déformations mesurées, un autre mécanisme de retrait de dessiccation devient prépondérant. Les déformations ne suivent plus la même loi, d'où le changement de pente enregistré. Toutefois, ces déformations restent toujours corrélées à l'autodessiccation et donc à la diminution d'H.R., d'où la nouvelle droite mise en évidence sur le graphique.
Le changement de pente enregistré pour "BH" est plus difficilement visible avec les sondes capacitives, d'une part à cause de la grande variabilité des fréquences et d'autre part, parce qu'au bout d'une certaine échéance, les valeurs des fréquences ne varient pratiquement plus : les sondes capacitives ne sont pas assez précises pour faire la différence entre eau chimiquement liée et eau adsorbée des hydrates, donc déjà fortement liée au solide.

La mesure des déformations endogènes libres constitue donc une troisième méthode permettant de suivre le phénomène d'autodessiccation des pâtes de ciment et des bétons.







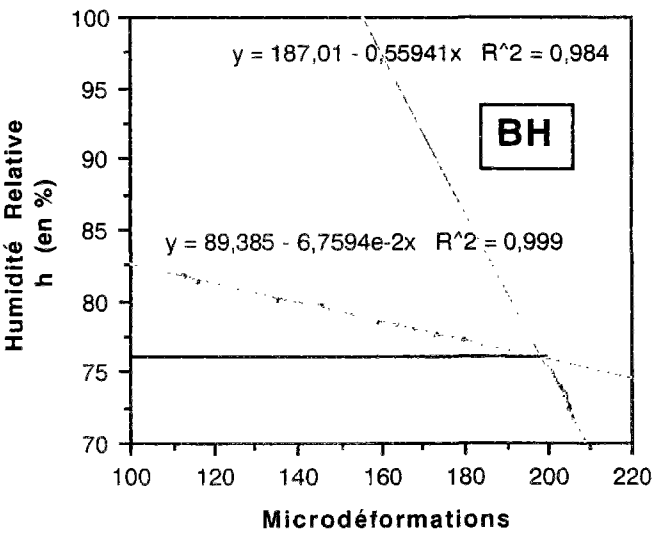


fig. 58 : Corrélation entre les déformations longitudinales endogènes libres et l'H.R. interne mesurée par capteur hygrométrique à partir de 28 jours sur les matériaux de la Série n° 2.

V.3.7 - Influence du rapport E/C

Vu la corrélation linéaire existant entre diminution d'H.R. et déformations de retrait d'autodessiccation (pour H.R. ≥ 76 %), nous pouvons en déduire que le paramètre E/C aura un rôle identique sur ces dernières. Ainsi, une diminution de la quantité d'eau dans la formulation, les autres paramètres restant constants, provoque une augmentation du retrait d'autodessiccation du matériau.
Ainsi, "CH" et "BH" présentent des déformations endogènes libres supérieures à celles de "CO" et "BO", respectivement. Nous avons un rapport de 0,6 entre matériaux ordinaires et T.H.P..
Les matériaux T.H.P. ont donc un retrait d'autodessiccation plus élevé que les matériaux ordinaires.
Par le seul effet de l'autodessiccation, ces matériaux T.H.P. ont un retrait très important même en l'absence d'évaporation.
Cependant, contrairement à la dessiccation, d'origine externe, qui engendre des gradients de contraintes importants dans le matériau, ce retrait est uniforme et concerne toute la masse du du béton. Il provoque donc une "précontrainte" du matériau. Par conséquent, en cours de durcissement, les fissurations vont surtout se produire dans les configurations de déformations gênées ou empêchées (reprise de bétonnage, dallages, chaussées, par exemple).

Dans les mesures de déformations, en plus des paramètres intrinsèques au phénomène que l'on veut quantifier, intervient aussi un effet de structure. De ce fait, en plus du paramètre E/C, vont avoir une influence sur nos mesures de déformations endogènes, tous les paramètres susceptibles de modifier cet effet de structure : teneur en granulats et dimensions de l'éprouvette, par exemple.

V.3.8 - Comparaison entre pâte et béton

Nos résultats expérimentaux révèlent que les déformations endogènes enregistrées sur pc sont bien supérieures à celles mesurées sur bétons. Nous obtenons un rapport de 0,13 entre bétons et pâtes, que ce soit pour les matériaux ordinaires ou pour les T.H.P..
Cela met en évidence le rôle particulier joué par la teneur en granulats du matériau. En effet, les déformations que nous mesurons sur un béton sont les déformations effectives de ce matériau hétérogène constitué de granulats et de pc. Or, les granulats gênent les déformations potentielles de la pâte engendrées par l'évolution des processus physico-chimiques liés à l'hydratation. Donc, une diminution de la teneur en granulats autorise de plus grandes déformations effectives.
De plus, les déformations effectives sont déterminées par les paramètres respectifs des composants (notamment les propriétés élastiques, mais aussi la compacité à sec du mélange granulaire).

Au total, nous pouvons dire que les bétons à faible dosage en eau et à fort dosage en ciment auront un fort retrait endogène.

V.3.9 - Mécanismes responsables du retrait d'autodessiccation

Autodessiccation et dessiccation correspondent toutes deux à une diminution de l'H.R. interne du matériau. La seule différence est que l'origine de cette diminution est interne pour l'autodessiccation (consommation d'eau évaporable par réactions chimiques d'hydratation), alors qu'elle est externe pour la dessiccation (évaporation de l'eau des pores à cause de la différence existant entre H.R. interne et H.R. de l'ambiance environnante).
Nous pouvons donc penser que les mécanismes de retrait d'autodessiccation sont identiques à ceux du retrait de dessiccation, dans les domaines d'H.R. correspondants (variation de la

la dépression capillaire, de la tension superficielle du solide et de la pression de disjonction, cf. Troisième Partie, Chap. I, § III).
Nous pourrons confirmer ceci lors de la comparaison entre déformations endogènes et déformations hygrométriques au Chapitre IV.

Dans le domaine tel que H.R. > 76 %, nous pouvons penser que l'autodessiccation concerne essentiellement l'eau "capillaire" et que par conséquent le mécanisme de variation de la dépression capillaire est prédominant.

VI - DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'HYDRATATION DES MATERIAUX

VI.1 - Définition du degré d'hydratation

Le **degré d'hydratation** (α) ou degré d'avancement des réactions d'hydratation est un paramètre objectif permettant de caractériser l'évolution du matériau d'un point de vue mécanique.

Il est défini comme la fraction pondérale de matériau ayant réagi :

$$\alpha = \frac{\text{masse de ciment hydraté}}{\text{masse intiale de ciment anhydre}} = \frac{C_h}{C}$$

Le degré d'hydratation d'un matériau polyphasique comme le ciment Portland peut aussi s'écrire :

$$\alpha = f_i \,.\, \alpha_i$$

avec α_i : degré d'hydratation de la phase (i),
f_i : fraction pondérale initiale de phase (i).

VI.2 - Propriétés du degré d'hydratation

Le degré d'hydratation (α) est lié à l'évolution des résistances :

$\left.\begin{array}{l}\alpha = \alpha\,(\text{âge}) \\ f_c = f_c\,(\text{âge})\end{array}\right\}$ ===> $f_c = f_c\,(\alpha)$ est une droite dépendant du rapport E/C et de la température, (BYFORS, 1980, [123]).

VI.3 - Détermination directe du degré d'hydratation

La détermination directe de (α) nécessite la détermination du degré d'hydratation de chaque constituant du clinker (C_3S, ...).

Cette détermination directe peut être réalisée par microscopie (analyse d'image) ou par diffractométrie des rayons X (D.R.X.) et analyse quantitative.
On a ainsi accès à la fraction x_i de phase i non hydratée (en effet, ce sont les constituants du clinker qui ont une structure cristalline, et dont le spectre est par conséquent visible par ces techniques, tandis que certains produits d'hydratation sont quasiment amorphes).

On en déduit alors α_i, pour chaque constituant :

$$\alpha_i = 1 - x_i$$

puis le degré d'hydratation du ciment :

$$\alpha = 1 - \frac{\text{masse de ciment non hydraté}}{\text{masse intiale de ciment anhydre}} = 1 - \frac{C_{nh}}{C}$$

Cependant, il est à noter que la détermination du degré d'hydratation du ciment à partir de ces techniques est souvent menée avec C_3S exclusivement.

VI.3.1 - Visualisation de l'état d'hydratation des matériaux par microscopie

L'état d'hydratation de nos matériaux, âgés de 2 ans, peut être illustré, comparativement et de manière flagrante, par des images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.), en utilisant la technique des électrons rétro-diffusés (E.R.D.) sur surfaces polies (cf. photos 4 à 6 pour les pcd et photos 7 à 9 pour les bétons, grossissement x 200).
Sur ces images, les tâches très claires (presque blanches) dans la matrice pâte de ciment représentent les grains de ciment anhydre, et les zones plus foncées (grises), les hydrates. Au sein de ces hydrates, on peut distinguer plus précisément les C-S-H (gris foncé) de la portlandite (gris clair).

Nous pouvons alors nettement constater que "C" et "B" sont quasiment entièrement hydratés (cf. photos 6 et 9), on ne visualise au microscope dans ces matériaux qu'exceptionnellement des grains de C_3S, on trouve plutôt quelques cristaux de C_2S (arrondis et maclés) et des squelettes de C_4AF (petites tâches blanches), qui s'hydratent plus tardivement.
Le béton "BO" est lui aussi très fortement hydraté. Les anhydres y sont très peu nombreux. On distingue, sur la photo 8, des grains de C_3S en cours d'hydratation ; des auréoles de gel C-S-H (C-S-H "pseudomorphiques" ou "topochimiques") suivent le contour de la zone non hydratée de ces C_3S (zones plus foncées que le C_3S anhydre), illustrant une hydratation qui progresse vers l'intérieur des grains de C_3S (hydrates internes). La plupart de ces C_3S ont été consommés de manière importante et dans de nombreux cas, il ne subsiste qu'un cœur anhydre.
La pcd "CO", quant à elle, apparaît moins hydratée. L'auréole de C-S-H "pseudomorphiques" autour des C_3S en cours d'hydratation est mince : l'hydratation est limitée ici à une zone superficielle (cf. photo 5).
Les matériaux "BH" et "CH" sont particulièrement peu hydratés malgré leur âge, ce qui illustre de façon flagrante la faiblesse, voire l'insuffisance pour "CH", de leur rapport E/C (cf. *Calcul des "degrés d'hydratation"*). En effet, il subsiste dans ces matériaux une quantité importante de ciment non hydraté (nombreux gros grains blanchâtres de C_3S) et les couronnes d'hydrates bordant ces grains y sont particulièrement fines et difficilement visibles (photos 7 et 4).
Ceci confirme l'arrêt précoce des réactions d'hydratation du ciment dans "CO", mais surtout dans "CH" et "BH", ainsi que l'existence d'une importante quantité d'anhydre résiduel (mauvais "rendement" du ciment). Cependant, ce faible taux d'hydratation ne nuit en rien aux propriétés des matériaux T.H.P., mais peut au contraire apparaître positif.
En effet, dans une pâte à très faible rapport E/C telle que celle des matériaux T.H.P., d'une part l'épaisseur de la couche de C-S-H ("colle") est faible (meilleur collage) et constituée de C-S-H très denses (meilleures caractéristiques mécaniques) et, d'autre part, les anhydres C_3S jouent un rôle de granulats idéaux (par leur résistance mécanique intrinsèque, bien qu'un peu trop fragiles) vu que la transition continue entre ces C_3S et ces C-S-H n'introduit pas de zone interfaciale de faiblesse.

D'autre part, nous pouvons d'ores et déjà noter que la microstructure des matériaux T.H.P. semble particulièrement homogène, comparée à celle des autres matériaux qui semble plus complexe (ces derniers contiennent par exemple beaucoup plus de portlandite).
Ainsi, "CH" (ou la pâte présente dans "BH") apparaît au microscope comme une matrice de

C-S-H contenant des inclusions d'anhydres (C_3S), ce qui fournit directement des images binaires, à partir desquelles il est très facile, par analyse d'images, de calculer le degré d'hydratation (cf. § VI.3.3).
Ces matériaux T.H.P. apparaissent aussi très denses et très compacts.

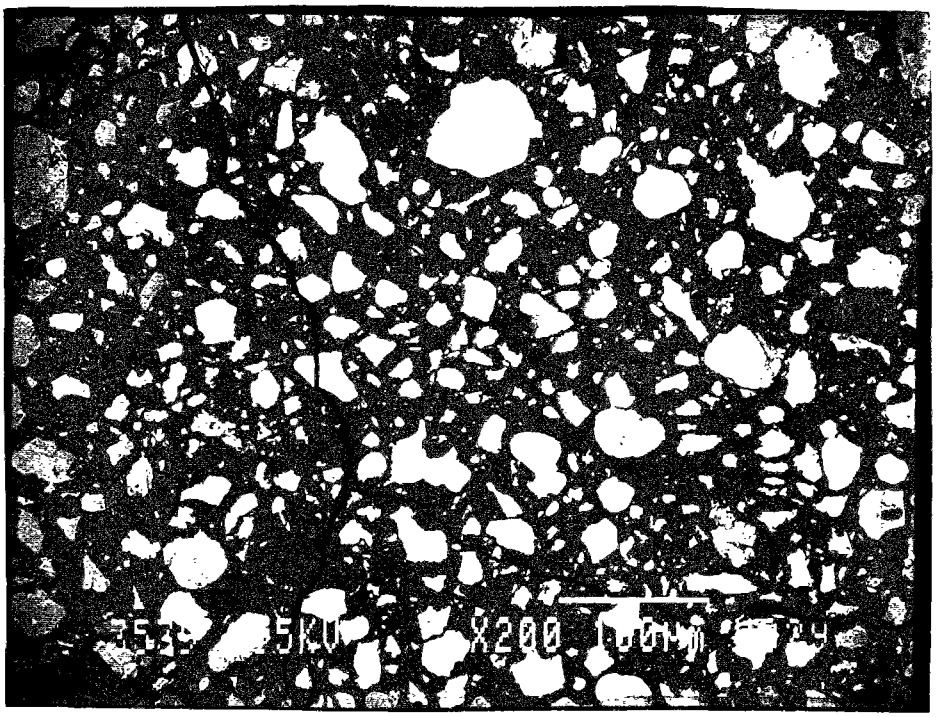


photo 4 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de pcd **"CH"** âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

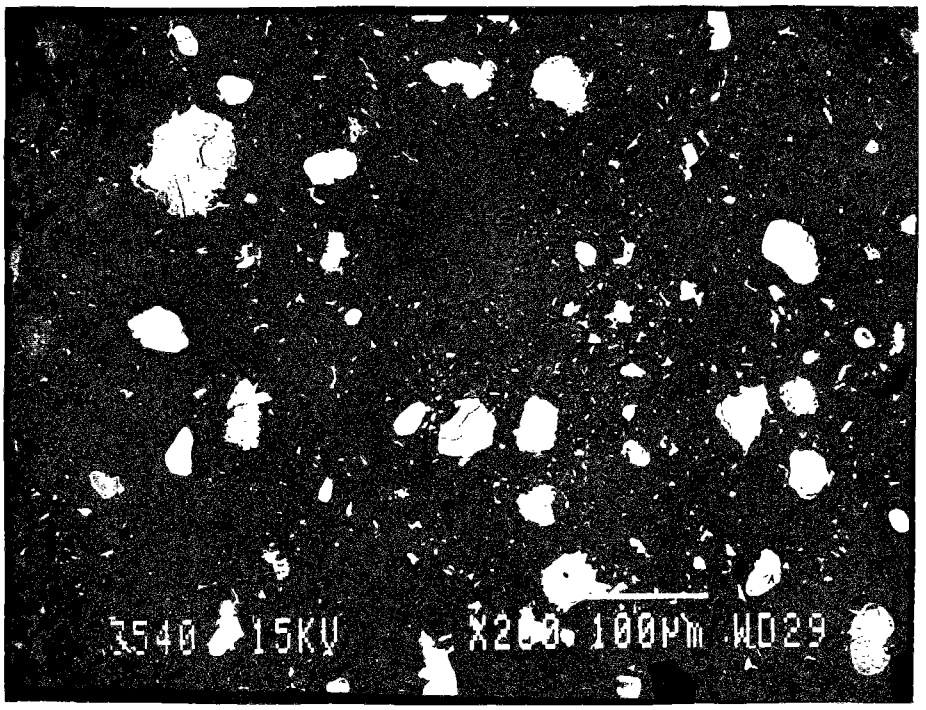


photo 5 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de pcd **"CO"** âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

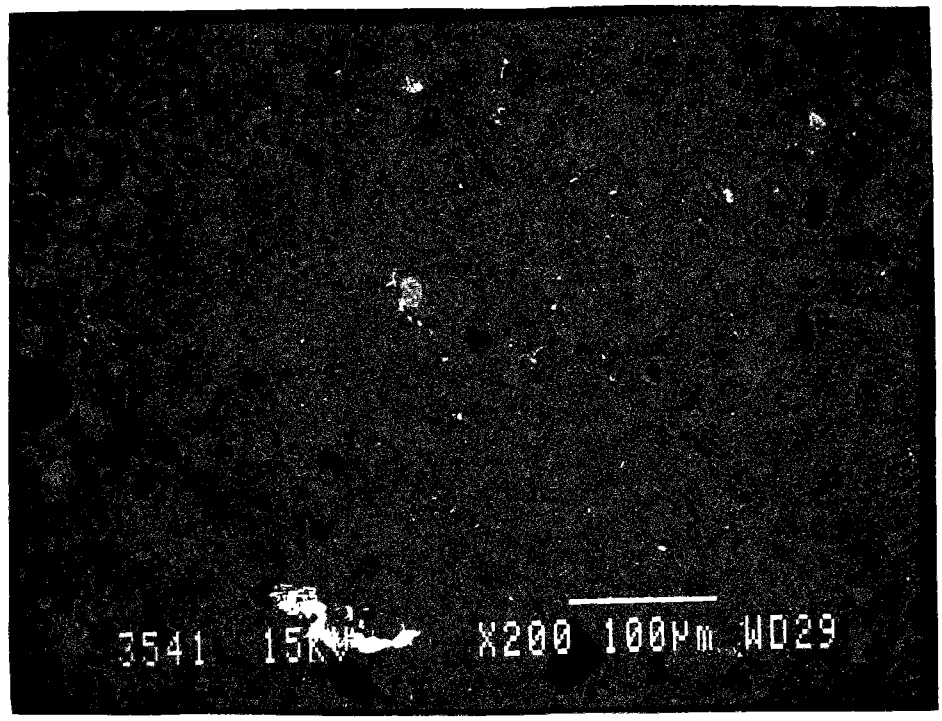


photo 6 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de pcd **"C"** âgé de 2 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).
La tâche blanche apparaissant au niveau de la légende de la photo n'est due qu'à une altération du négatif, ultérieure à la prise de vue.

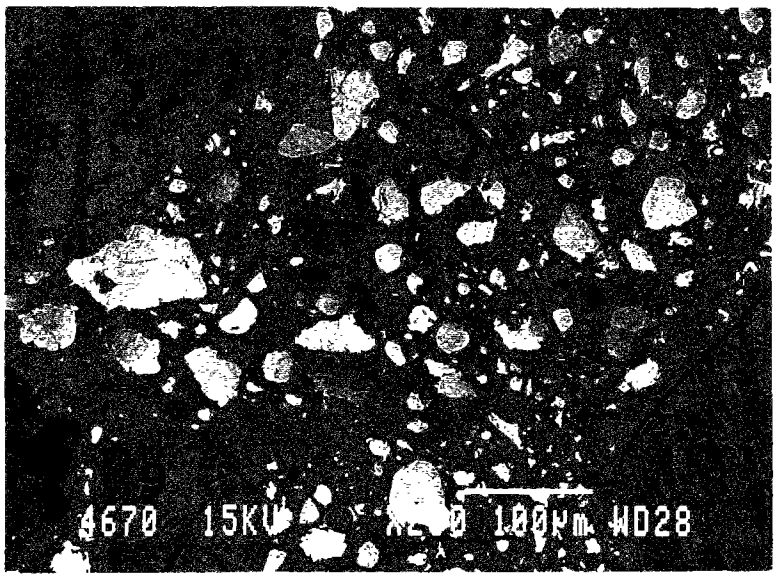


photo 7 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton **"BH"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

6 - C-S-H "pseudomorphique"	8 - granulat calcaire 9 - granulat siliceux

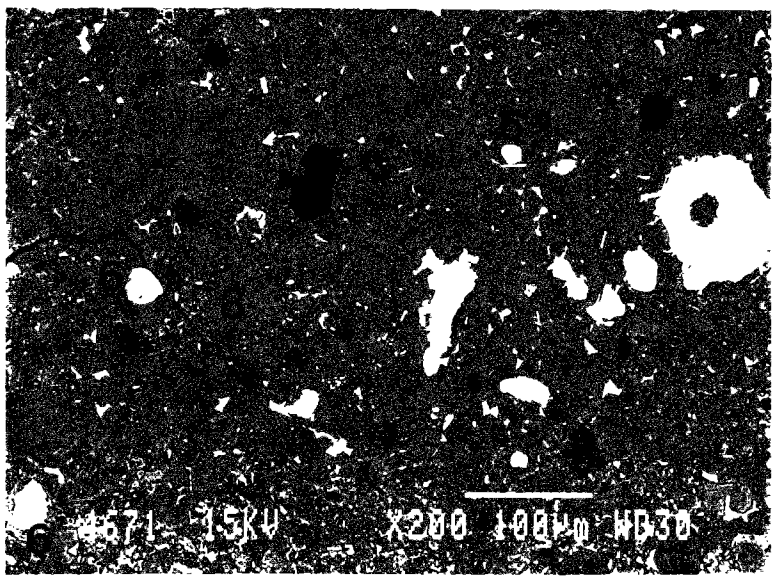


photo 8 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton **"BO"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

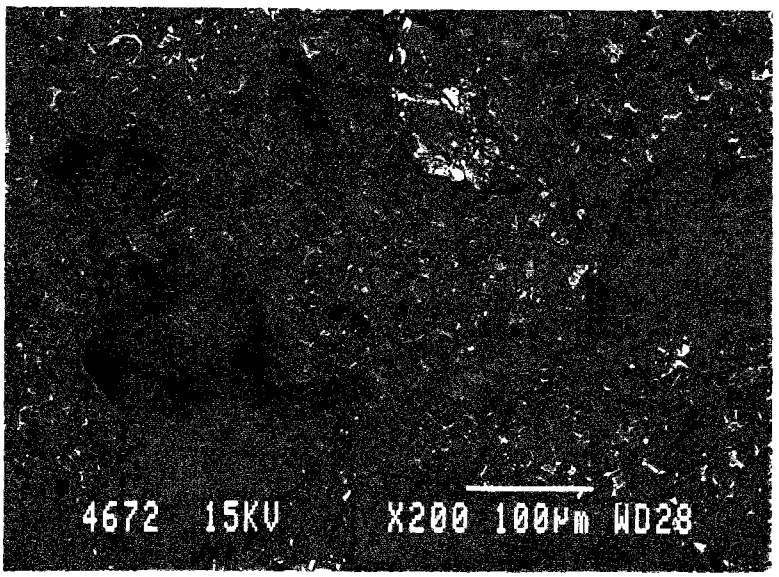


photo 9 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton **"B"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

VI.3.2 - Estimation quantitative par D.R.X. de l'anhydre C_3S résiduel

Sur la base de l'intensité des pics correspondant aux raies caractéristiques du C_3S sur les spectres obtenus par diffractométrie des rayons X (D.R.X.), on peut déterminer la quantité de C_3S résiduel et en déduire le degré d'hydratation du C_3S et consécutivement celui du ciment, dans les matériaux considérés.

Les résultats obtenus pour les matériaux T.H.P. à l'âge de 6 mois sont consignés dans le tableau suivant. Les résultats représentent la moyenne des calculs effectués en considérant d'une part, que le matériau était initialement sec, et d'autre part, que le matériau était initialement humide.

Formulation	α
CH	0,44
BH	0,76

tableau 13 : Calcul du degré d'hydratation (α), à partir des résultats de D.R.X., pour nos matériaux T.H.P. âgés de 6 mois.

VI.3.3 - Résultats obtenus par analyse d'images

Nous avons vu au § VI.3.1, qu'il était très facile de distinguer au microscope, sur nos matériaux, les zones hydratées des grains anhydres. A partir de telles observations, il est donc possible d'évaluer, lorsque le microscope est équipé d'un analyseur d'images, le degré d'hydratation du matériau considéré, à partir de la quantité de C_3S non hydraté.
C'est ce qu'a réalisé K. SCRIVENER, à l'Imperial College de Londres (dans le cadre du Projet Européen *SCIENCE "Characterization of Microstructure as a tool for prediction of moisture transfer in porous materials"*, projet dans lequel intervient aussi le L.C.P.C.) sur des pcd de même formulation que "CO" et "CH", conservées dans l'eau et âgées de 3 mois. Ces mesures, effectuées sur 38 échantillons, donnent les résultats suivants :

Formulation	α
CO	0,7907
CH	0,4349

tableau 14 : Calcul du degré d'hydratation (α), à partir des résultats d'analyse d'images obtenus par K. SCRIVENER sur les pcd "CO" et "CH", conservées dans l'eau et âgées de 3 mois.

Les résultats obtenus sur "CH" par les deux méthodes coïncident tout à fait. Ceci n'est pas surprenant, bien que les âges soient différents, car l'état d'hydratation d'un tel matériau à très faible teneur en eau initiale est très peu évolutif au cours du temps. Il se stabilise très tôt à un faible taux d'hydratation et, comme le montre la photo 4, "CH" reste très faiblement hydratée, même à un âge très avancé.

VI.4 - Détermination indirecte du degré d'hydratation

Des méthodes indirectes peuvent fournir une valeur moyenne du degré d'hydratation du ciment dans son ensemble, dans un matériau donné.

Le principe consiste à calculer le degré d'hydratation à l'âge t, $\alpha(t)$, sous la forme :

$$\alpha(t) = \frac{P(t)}{P(\infty)}$$

P est une propriété mesurable du matériau qui s'hydrate, corrélée au degré d'hydratation mesuré par D.R.X., comme par exemple :

- chaleur d'hydratation Q,
- quantité d'eau chimiquement liée W_χ,
- résistance à la compression f_c,
- déformations endogènes libres (ou chimiques), ...

$P(\infty)$ est la valeur de cette propriété au temps ∞.

Il existe des corrélations pratiquement linéaires, particulièrement pour $\alpha > 0,5$, entre ces différentes propriétés et les degrés d'hydratation mesurés par méthodes directes (D.R.X.) ou indirectes (POWERS & BROWNYARD en 1948 [166], COPELAND, KANTRO & VERBECK en 1960, DANIELSSON en 1974, [55], [123] et BUIL [2]).

VI.4.1 - Détermination de (α) par les quantités d'eau chimiquement liée

La relation entre la surface spécifique des produits d'hydratation et l'eau consommée par la réaction d'hydratation est quasiment linéaire après 24 heures (POWERS & BROWNYARD 1948, [123], [166]). La quantité d'eau chimiquement liée est donc un paramètre pouvant être utilisé pour la détermination de (α).

VI.4.1.1 - Obtention de $W_\chi(\infty)$

$W_\chi(\infty)$ est la quantité d'eau chimiquement liée à $t = \infty$, dans le cas où la formulation du matériau contiendrait toute l'eau nécessaire à l'hydratation complète.

Vu qu'avec les formulations à faible rapport E/C, on est souvent dans des cas limites ou même dans des cas où il n'y a pas assez d'eau pour permettre l'hydratation complète du matériau, il est préférable de définir $W_\chi(\infty)$ dans tous les cas ainsi :

$W_\chi(\infty)$ = quantité d'eau (théorique) nécessaire à l'hydratation complète du ciment considéré.

Le calcul de $W_\chi(\infty)$ s'effectue alors de la manière suivante.

A partir de l'analyse chimique des ciments que nous avons utilisés pour nos matériaux (Série n° 1 : CPA HP de La Frette ; Série n° 2 : CPA 55 HTS du Teil, cf. Annexes IX et X respectivement), on calcule, par la formule de BOGUE (Annexe VI), la composition potentielle de ces ciments anhydres (Annexes IX et X).

Puis, à partir de sa composition, on déduit pour chaque ciment, les quantités d'eau nécessaires à l'hydratation complète des différents composants et on en déduit $W_\chi(\infty)$.

Le calcul de W_χ (∞) est répertorié, pour chacune des séries, dans les tableaux suivants :

• **Série n° 1**

Composant anhydre	Composition potentielle selon BOGUE du ciment anhydre (en %)	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant	
		(par unité de masse du composant) (*) (en %)	(par unité de masse de ciment anhydre) (en %)
C_3S	39,29	24	9,43
C_2S	35,49	21	7,45
C_3A	9,73	40	3,89
C_4AF	7,08	37	2,62
Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment (par unité de masse de ciment anhydre)			**23,39 %**

(*) : valeurs données par CZERNIN en 1959, [123].

tableau 15 : Calcul de W_χ (∞) pour la Série n° 1 (ciment CPA HP de La Frette).

• **Série n° 2**

Composant anhydre	Composition potentielle selon BOGUE du ciment anhydre (en %)	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant	
		(par unité de masse du composant) (*) (en %)	(par unité de masse de ciment anhydre) (en %)
C_3S	57,28	24	13,75
C_2S	23,98	21	5,04
C_3A	3,03	40	1,21
C_4AF	7,59	37	2,81
Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment (par unité de masse de ciment anhydre)			**22,81 %**

(*) : valeurs données par CZERNIN en 1959, [123].

tableau 16 : Calcul de W_χ (∞) pour la Série n° 2 (ciment CPA 55 HTS du Teil).

VI.4.1.2 - Obtention de $W_\chi(t)$ à partir des résultats d'A.T.G.

Il est possible d'accéder à la quantité d'eau chimiquement liée d'un échantillon de matériau donné, à l'âge t, **W_χ (t)**, à partir de mesures thermogravimétriques (A.T.G.).
Avec cette méthode, W_χ (t), est définie conventionnellement par :

W_χ (t) = quantité d'eau non évaporable à T = 105 °C, à l'âge t
= (quantité d'eau perdue à T = 1080 °C) - (quantité d'eau perdue à T = 105 °C), à l'âge t.

La quantité d'eau perdue à T = 1080 °C est obtenue à partir des résultats d'A.T.G. de la façon suivante :
"perte au feu totale (H_2O + CO_2)" - quantité de CO_2 libéré.

Les expériences de thermogravimétrie fournissent des quantités d'eau calculées par rapport à la masse totale initiale (au début de l'essai) des échantillons testés.
Or, l'échantillon est, au début de l'essai, dans un état inconnu plus ou moins humide.

Nous allons donc effectuer deux calculs pour W_χ (t) (par unité de masse de ciment anhydre) ; l'un en considérant que l'échantillon était initialement sec, l'autre en considérant que l'échantillon était initialement saturé.
Le résultat final sera la moyenne des deux calculs effectués.
Ainsi, la valeur réelle de W_χ (t) est comprise dans une fourchette dont les bornes min et max sont obtenues pour l'échantillon sec et pour l'échantillon saturé, respectivement.

VI.4.1.3 - Obtention de α(t) à partir des résultats d'A.T.G.

On en déduit alors le degré d'hydratation α(t), à l'âge t :

$$\alpha(t) = \frac{W_\chi(t)}{W_\chi(\infty)}$$

Ce type de calcul est illustré dans le tableau 17 pour le béton " BO " (où m_χ représente la masse d'eau chimiquement liée).
W_χ (t) représente ici la moyenne précédemment évoquée (l'écart entre les valeurs extrêmes de la fourchette n'excédant pas 1 %).
Les échantillons testés ont été prélevés sur les cylindres destinés aux essais mécaniques, ils avaient donc été conservés protégés de tout échange hydrique avec l'extérieur, afin de conserver le rapport E/C initial (cf. § III).

	I	II	III	IV	
Âge (en jours)	$m_{(\text{eau perdue à T = 1080 °C})} / m_{(\text{béton})}$ (en %)	$m_{(\text{eau perdue à T = 105 °C})} / m_{(\text{béton})}$ (en %)	$m_\chi / m_{(\text{béton})}$ (en %)	W_χ (par unité de masse de ciment anhydre) (en %)	α
7	2,21	0,47	1,74	11,93	0,52
28	3,03	0,49	2,54	17,42	0,76
90	4,27	1,20	3,07	21,06	0,92

Colonnes I et II : résultats bruts d'A.T.G..
Colonne III : colonne I - colonne II.
Colonne IV : moyenne des calculs effectués d'une part, pour un matériau sec et d'autre part, pour un matériau saturé avant essai.

tableau 17 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α), en fonction de l'âge du matériau, à partir des résultats d'A.T.G., pour le béton " **BO** ".

Les résultats obtenus sur tous les matériaux de la Série n° 2, à l'âge de trois mois, sont répertoriés dans le tableau suivant :

	I	II	III	IV	
Formulation	$m_{(eau\ perdue\ à\ T = 1080\ °C)} / m_{(mat.)}$ (en %)	$m_{(eau\ perdue\ à\ T = 105\ °C)} / m_{(mat.)}$ (en %)	$m_\chi / m_{(mat.)}$ (en %)	W_χ (par unité de masse de ciment anhydre) (en %)	α
BO	4,27	1,20	3,07	21,06	0,92
CO	14,14	0,17	13,97	17,27	0,76
BH	4,06	1,20	2,86	16,78	0,74
CH	9,25	0,24	9,01	11,41	0,50

Colonnes I et II : *résultats bruts d'A.T.G..*
Colonne III : *colonne I - colonne II.*
Colonne IV : *moyenne des calculs effectués d'une part, pour un matériau sec et d'autre part, pour un matériau saturé avant essai.*

tableau 18 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α), à partir des résultats d'A.T.G., pour les matériaux de la Série n° 2, âgés de 3 mois.

VI.4.1.4 - Obtention de W_χ à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau

Cette méthode n'est utilisable que pour des matériaux "matures", c'est-à-dire ayant l'âge requis pour les essais de désorption de vapeur d'eau où l'on peut considérer, pour garantir la validité de l'isotherme obtenue, que l'hydratation qui se poursuit au cours de l'expérience est négligeable.

Nous calculerons donc W_χ, à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau, pour des matériaux âgés au début de l'expérience d'un an et demi. Ceci conduit à la détermination de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α) du matériau à long terme.

Pour chaque formulation, à l'échéance convenue, le calcul s'effectue de la façon suivante :

$m_{eau\ chimiquement\ liée} = (m_{eau\ totale\ initiale}) - (m_{eau\ évaporable})$

$= (m_{eau\ totale\ initiale}) - (m_{eau\ perdue\ par\ désorption\ de\ 100\ \%\ à\ 3\ \%})$

ie W_χ (en %) = E/C (en %) - W_e (en %)

où W_χ : quantité d'eau chimiquement liée par unité de masse de ciment anhydre initiale,
E/C : quantité d'eau totale initiale par unité de masse de ciment anhydre initiale,
W_e : quantité d'eau évaporable (eau perdue par désorption de 100 % à 3 %) par unité de masse de ciment anhydre initiale.

Les quantités d'eau évaporables (W_e) sont obtenues lors des expériences de sorption de vapeur d'eau décrites dans la Quatrième Partie (Chap. II) et analysées au Chapitre III de cette Cinquième Partie.

VI.4.1.5 - Obtention de (α) à partir des isothermes de désorption de vapeur d'eau

On en déduit alors le degré d'hydratation (α) du matériau à long terme :

$$\alpha = \frac{W_\chi}{W_\chi(\infty)}$$

Les résultats sont consignés, pour chaque formulation dans le tableau suivant :

		I	II	III	IV	V
Série	Formulation	E/C (%) (théorique)	W_e (%)	W_γ (%)	$W_\gamma(\infty)$ (%)	α
1	**C**	45	24,04	20,96	23,39	0,90
2	**CO**	34,8	17,4	17,4	22,81	0,76
2	**CH**	19,6	9,5	10,1	22,81	0,44
1	**B**	45	23,97	21,03	23,39	0,90
2	**BO**	48,7	24,2	24,5	22,81	1
2	**BH**	26,7	14,5	12,2	22,81	0,53

Colonne III = Colonne I - Colonne II.
Colonne V = Colonne III / Colonne IV.

tableau 19 : Calcul de la quantité d'eau chimiquement liée (W_χ) et du degré d'hydratation (α) des matériaux, à long terme, à partir de la quantité d'eau évaporable mesurée par désorption de vapeur d'eau entre H.R. = 100 % et H.R. = 3 %.

VI.5 - Comparaison des résultats expérimentaux

Nous pouvons constater, à la vue de ces derniers résultats, que les degrés d'hydratation calculés pour "B" et "C" (α = 0,9) semblent légèrement sous-estimés par rapport aux observations faites par microscopie. En effet, ces dernières nous laissent penser que le degré d'hydratation est pratiquement égal à 1, pour ces matériaux.
Cette légère différence est certainement due au fait que le rapport E/C réel (= 0,475) des échantillons est plus élevé que le E/C théorique utilisé dans le calcul par désorption, à cause d'une conservation initiale dans l'eau de ces matériaux.

Les résultats obtenus pour "CO" par les différentes méthodes (α = 0,79 par analyse d'image, α = 0,76 par A.T.G. et α = 0,76 par désorption d'eau) sont tout à fait similaires.
De même, les résultats pour "CH" coïncident aussi très bien (α = 0,44 par D.R.X, α = 0,43 par analyse d'image, α = 0,5 par A.T.G. et α = 0,44 par désorption d'eau).
Cela illustre la validité et la pertinence des différentes méthodes utilisées pour les pâtes de ciment.

En ce qui concerne les bétons, ces différentes méthodes sont beaucoup moins précises et même souvent difficilement applicables. Ceci explique que nous ayons beaucoup moins de résultats avec ces matériaux et que les résultats soient plus dispersés.
Pour "BH", nous obtenons α = 0,76 par D.R.X., α = 0,74 par A.T.G. et α = 0,53 par désorption d'eau.
Pour "BO", nous avons α = 0,92 par A.T.G. et α = 1 par désorption d'eau. Cependant, ce dernier résultat s'explique par le fait que là aussi le calcul par désorption d'eau a été effectué avec un rapport E/C théorique, alors qu'en réalité, à cause du ressuage important de cette formulation (très faibles

besoins en eau immédiats du ciment) le rapport réel dans ces échantillons était plus faible. De ce fait, pour "BO", la valeur $\alpha = 0,92$ est sans doute plus proche de la réalité. On obtient d'ailleurs cette valeur à partir de la désorption d'eau dans le cas où le rapport E/C de "BO" est pris égal à 0,452.

Références Bibliographiques du Chapitre I :

[2], [23], [42], [54], [55], [59], [72], [103], [104], [112], [117], [123], [126], [131], [136], [166], [169], [170], [171].

CHAPITRE II

Analyse de la Microstructure des Matériaux Durcis par des méthodes classiques d'investigation

I - INTRODUCTION

Nous avons vu précédemment que la microstructure des pâtes de ciment et des bétons durcis déterminait le comportement mécanique et la durabilité de ces matériaux.
Par exemple, les mouvements des phases liquide et gazeuse contenues dans le réseau poreux, liés au séchage, engendrent des déformations différées et d'éventuelles fissurations (cf. Troisième Partie, Chap. I).
D'autre part, la résistance vis à vis de la carbonatation, la diffusion des ions (par exemple les chlorures, responsables de la corrosion des armatures), l'action du gel et selon toute vraisemblance la réaction alcali-granulat, dépendent de la texture.

On dispose d'un certain nombre d'outils pour étudier la microstructure. Des méthodes classiques d'investigation telles que la microscopie électronique à balayage et la porosimétrie au mercure sont très utilisées.
La première technique permet notamment l'identification des éléments structuraux, la visualisation de leur agencement et la quantification de leur dimension caractéristique.
La porosimétrie au mercure permet la quantification de l'espace poreux, mais elle reste muette sur la forme du pore (cf. Quatrième Partie, Chap. I).
La complémentarité de ces deux techniques, pour l'étude de la distribution des vides et de la matière, est évidente, toutefois le domaine accessible est souvent limité à la macroporosité du matériau.

L'analyse de la microstructure de nos matériaux durcis par des méthodes classiques d'investigation va être menée, d'une part, à partir d'observations au microscope, complétées par des mesures par D.R.X et A.T.G./A.T.D., et d'autre part, en ce qui concerne la quantification des volumes poreux, par intrusion de mercure et adsorption d'azote.

II - MINERALOGIE DE LA MATRICE PÂTE DE CIMENT ET MORPHOLOGIE DES HYDRATES

L'étude s'est portée essentiellement sur les phases anhydres, sur les hydrates $Ca(OH)_2$ et C-S-H et dans une moindre mesure sur l'ettringite et $CaCO_3$.

Des échantillons polis (après imprégnation sous vide de résine) de tous nos matériaux ont été examinés au microscope optique (du L.E.R.M.), par lumière réfléchie. La distinction des minéraux, avec cette technique, est basée sur les différences de leur pouvoir réflecteur. De plus, une légère attaque par HNO_3 de ces échantillons provoque la coloration de C_3S, C_2S, $Ca(OH)_2$ et dans une moindre mesure celle de C-S-H, et permet de différencier nettement ces phases sur les images obtenues (cf. photos 10 à 16, pour les pcd et photos 17 à 20, pour les bétons durcis).

Nous pouvons distinguer ainsi :

• les phases anhydres (clinker) résiduelles :
Les grains de C_3S (alite) apparaissent jaunes et souvent hexagonaux.
Les grains de C_2S (bélite) apparaissent bruns, arrondis et striés (macles). Ceux-ci sont parfois inclus dans les C_3S.
La phase "interstitielle" $C_3A + C_4AF$ apparaît sous la forme d'une zone blanchâtre, éventuellement tachetée de noir, qui se trouve entre les grains de C_3S et de C_2S.

• les phases hydratées :

Les hydrates, constitués essentiellement de C-S-H, constituent le fond à dominante beige qui apparaît sur les images.
Dans les matériaux ordinaires (pcd "C" et "CO" et bétons "B" et "BO"), la portlandite $Ca(OH)_2$ apparaît sous la forme de tâches vertes ou brunes, très déchiquetées ("archipels"). Elle se présente sous forme de faisceaux bleutés, dans les matériaux T.H.P. "CH" et "BH". Nous reviendrons sur cette différence au § II.2.

• les vides :
Les vides (fissures, bulles d'air ou pores de la pâte) apparaissent comme des zones noires.

Il est donc possible à partir de ces images, de réaliser une étude comparative de la minéralogie de nos matériaux.

D'autre part, la Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) par électrons secondaires sur fractures, permet de visualiser avec relief la minéralogie des matériaux. Nous pouvons donc, avec cette technique, examiner la texture et la morphologie des différents hydrates.

A partir des images obtenues par ces deux techniques de microscopie, nous allons analyser qualitativement et de manière comparative la microstructure de nos matériaux.

II.1 - Observations générales

La pcd "C" et le béton "B" sont quasiment complètement hydratés, on ne visualise au microscope qu'exceptionnellement des grains de C_3S, on trouve plutôt quelques cristaux de C_2S et du C_4AF plus lents à s'hydrater (cf. photos 10, 11 et 20).
Ces matériaux ont une microstructure très complexe (nombreux hydrates et morphologies très diverses : aiguilles d'ettringite, de monosulfo-aluminates, amas de plaquettes de $Ca(OH)_2$, diverses morphologies de C-S-H).
La vue d'ensemble de leur microstructure présente un relief très tourmenté et anguleux.
Il s'agit d'une structure nettement moins dense par rapport à nos autres matériaux : il y a plus de porosité visible et les pores sont plus larges, la chaux s'y trouve en quantité importante et sous forme massive, les autres hydrates sont souvent bien cristallisés, grâce à l'eau et l'espace disponibles.

Dans "CO", il reste encore beaucoup d'anhydres, malgré l'âge de cette pcd. Les C_3S en cours d'hydratation sont très visibles avec leur mince auréole (plus foncée) de C-S-H "pseudomorphiques" ou "topochimiques" (cf. photos 12, 13 et 15).
La microstructure présente des amas massifs de plaquettes de $Ca(OH)_2$ parmi les zones de gel C-S-H beaucoup plus amorphes et denses.
"CO" apparait comme un matériau moins poreux que "C", "B" et "BO", mais les zones poreuses y sont plus importantes que dans "BH" et "CH" et elles contiennent presque toujours de l'ettringite.

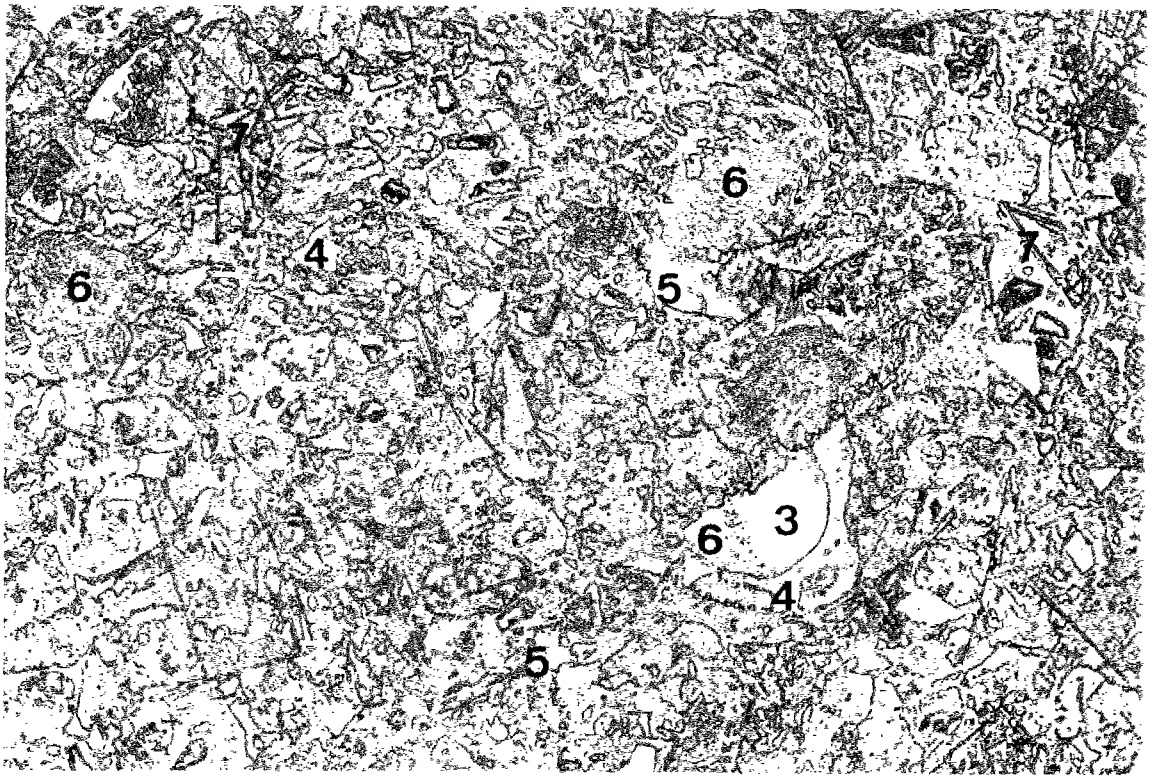
Dans les matériaux ordinaires, on trouve de fortes quantités de portlandite $Ca(OH)_2$ sous la forme de tâches brunes, très déchiquetées.

Les matériaux T.H.P. "BH" et "CH" sont très peu hydratés. Il y subsiste une quantité très importante de C_3S non hydraté. On ne distingue pratiquement pas de grains en cours d'hydratation (cf. photos 14, 16, 17 et 18).
La microstructure apparaît extrêmement dense, homogène et très faiblement poreuse.
La portlandite $Ca(OH)_2$ s'y trouve en très faible quantité (une part importante de la portlandite formée par hydratation est consommée par la réaction pouzzolanique) et très dispersée. Elle se présente sous forme de cristaux plus petits qui apparaissent comme des faisceaux bleutés (à cause du très faible rapport E/C et de la présence de fs).
On ne voit pas de cristaux d'ettringite, cette dernière est sans doute mêlée aux C-S-H.

On observe du gel C-S-H de morphologie analogue à celui présent dans la pcd "CO" (hydrates très denses et amorphes), bien que ces C-S-H aient sans doute une composition chimique (rapport C/S) et une structure cristalline différentes de ceux présents dans les matériaux sans fs.

Nos matériaux contiennent de faibles quantités d'ettringite. Celle-ci est nettement visible dans les zones poreuses (où les aiguilles d'ettringite trouvent l'eau et l'espace disponibles pour se développer), mais de l'ettringite est aussi surtout présente sous une forme finement cristallisée disséminée dans la masse des hydrates, notamment au milieu du gel C-S-H.
De l'ettringite peut aussi se développer dans certaines conditions à la surface des échantillons (dissolution et formation nouvelle de cristaux, éventuellement étrangers à la formation initiale, après sciage sous eau et conservation humide, à cause de la constitution d'un film liquide en surface). La cristallisation en surface d'ettringite et de monosulfo-aluminate est nettement visible lors d'une observation au M.E.B. directement sur une surface sciée d'échantillon (sans polissage préalable) après conservation humide.

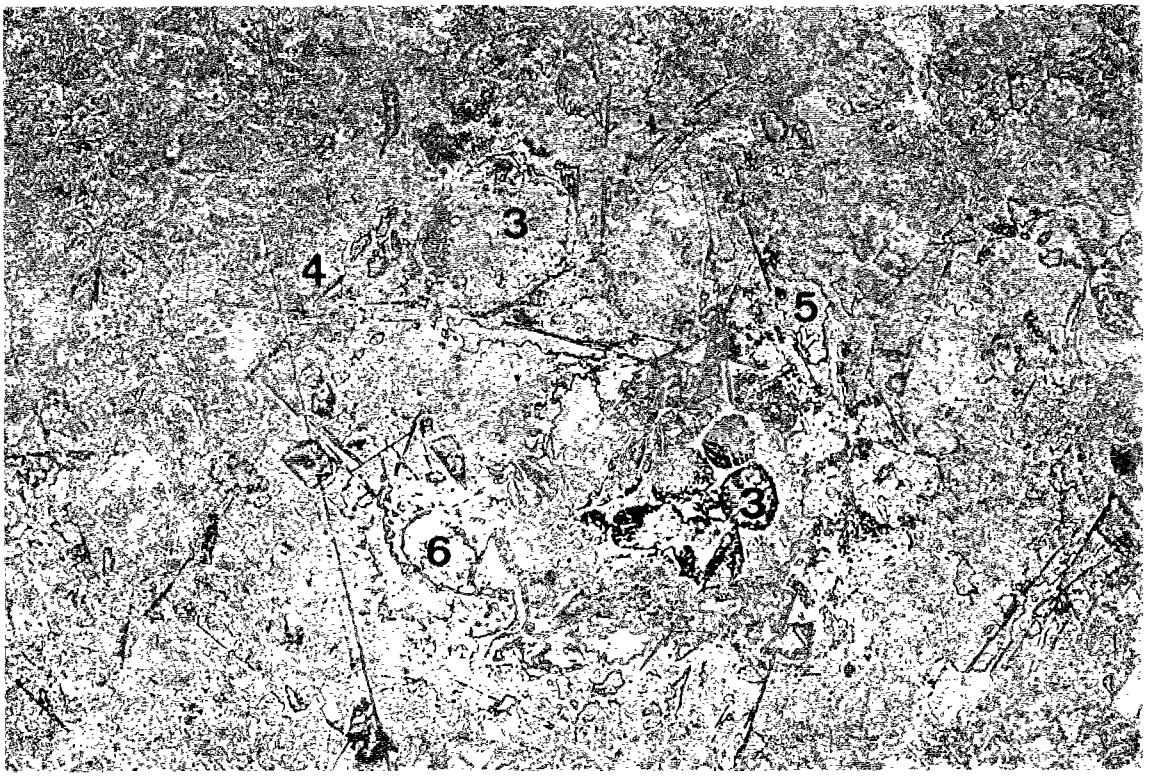
La carbonatation de nos matériaux, favorisée par le sciage sous eau et la conservation humide (formation d'un film liquide en surface), est en fait très faible et superficielle. En effet, par microscopie nous ne visualisons que quelques petits cristaux de $CaCO_3$ surtout en surface et, par D.R.X. ou A.T.G./A.T.D., nous détectons uniquement la présence de faibles quantités de $CaCO_3$ (< 2 %).



20 µm
|-------|

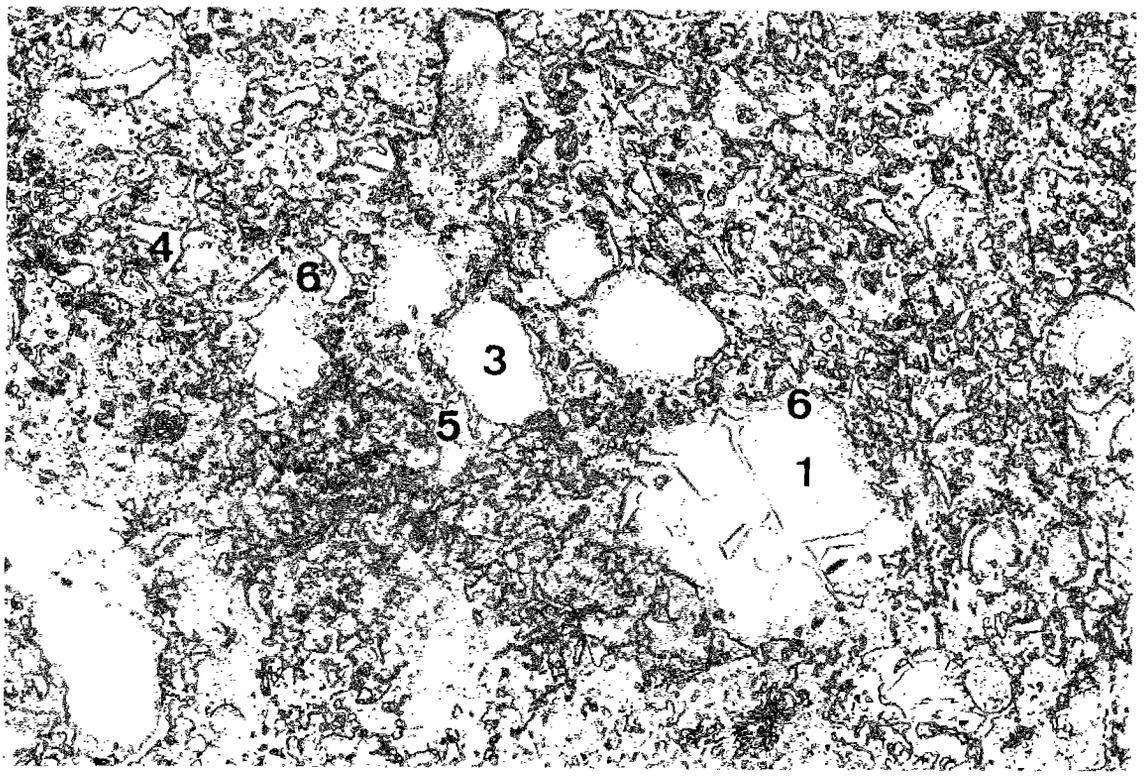
photo 10 : Pcd "**C**" (CPA HP de la Frette ; E/C = 0,45).

3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	7 - aluminates hydratés
4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H	



20 µm
|-------|

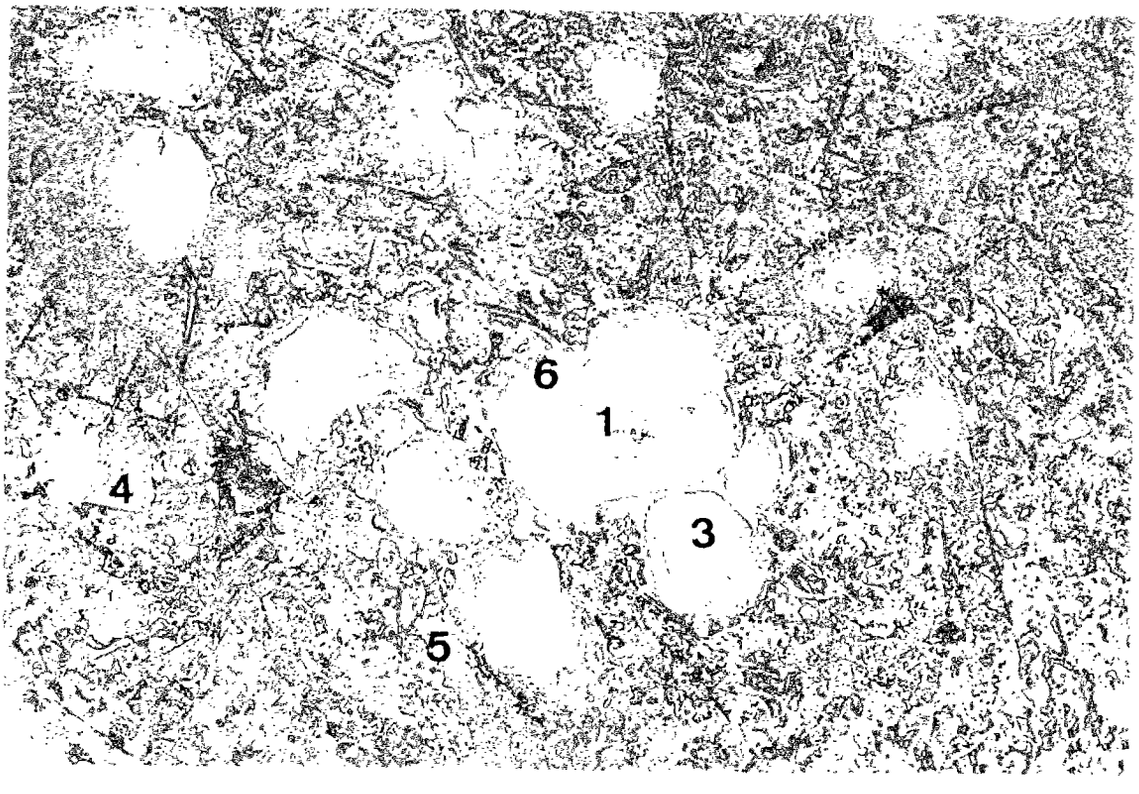
photo 11 : Pcd "**C**" (CPA HP de la Frette ; E/C = 0,45).



20 µm
|-------|

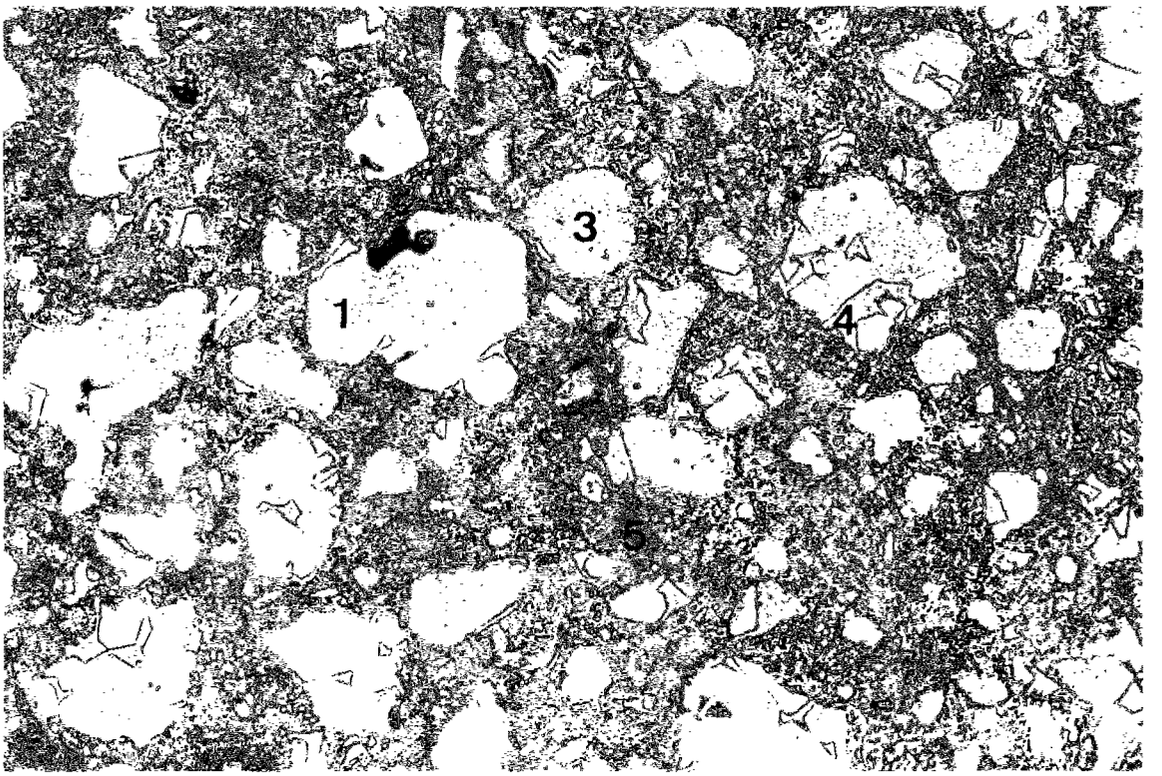
photo 12 : Pcd "**CO**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,348).

1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H "pseudomorphique"
3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	



20 µm
|-------|

photo 13 : Pcd "**CO**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,348).

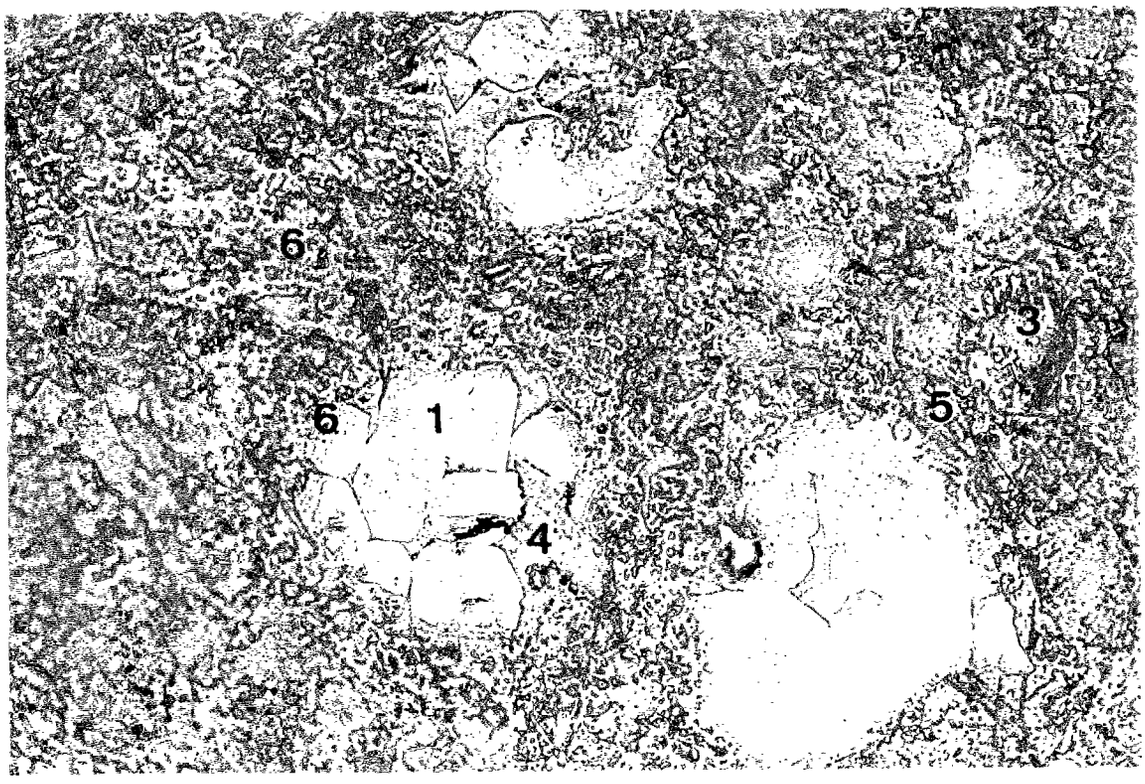


20 µm
|-------|

1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H
3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	

photo 14 : Pcd **"CH"** (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).

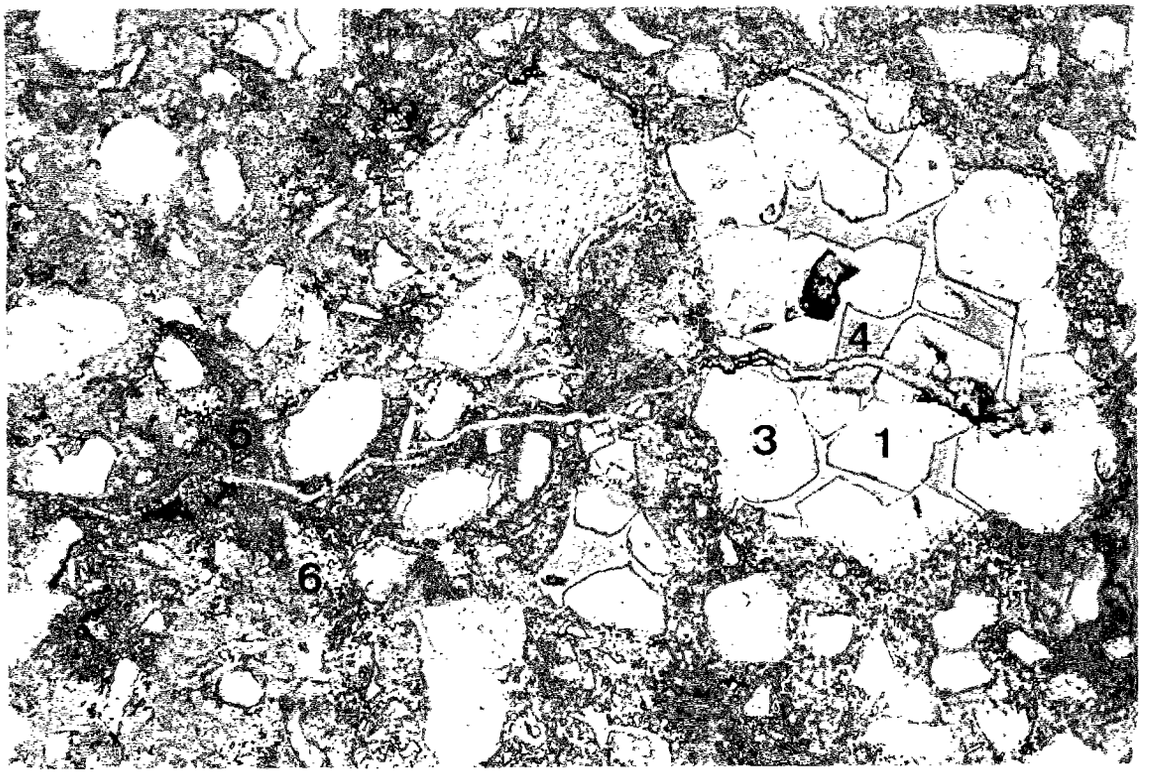
photos 10 à 14 : Images obtenues au microscope optique (du L.E.R.M.) par lumière réfléchie (grossissement x 500), après légère attaque par HNO_3, sur la surface polie d'échantillons de pcd âgés de 2 ans et conservés à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).



15 µm
|--------|

1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H
3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	

photo 15 : Pcd "**CO**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,348).



15 µm
|--------|

1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H
3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	

photo 16 : Pcd "**CH**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).

photos 15 à 16 : Images obtenues au microscope optique (du L.E.R.M.) par lumière réfléchie (grossissement x 600), après légère attaque par HNO_3, sur la surface polie d'échantillons de pcd âgés de 2 ans et conservés à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

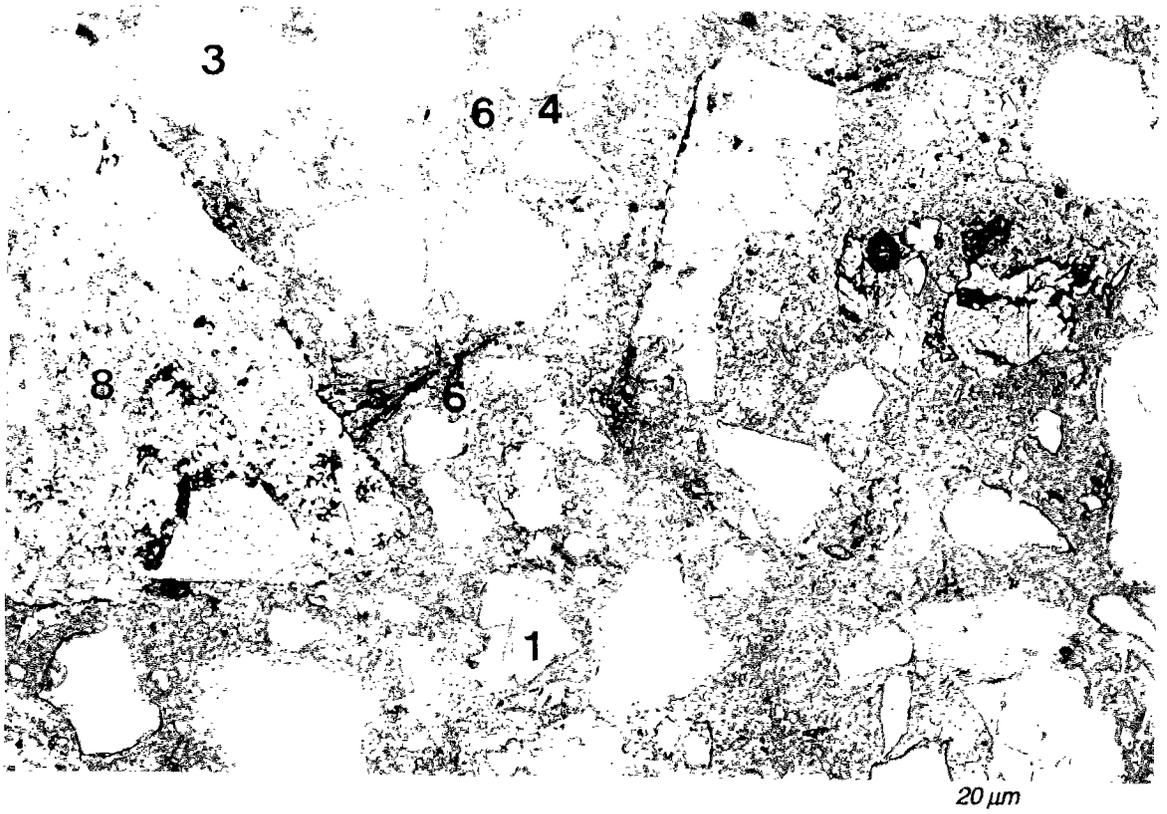


photo 17 : Béton "**BH**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).

1 - C_3S	5 - faisceaux de $Ca(OH)_2$	8 - granulat calcaire
3 - C_2S	6 - C-S-H	9 - granulat siliceux
4 - $C_3A + C_4AF$		

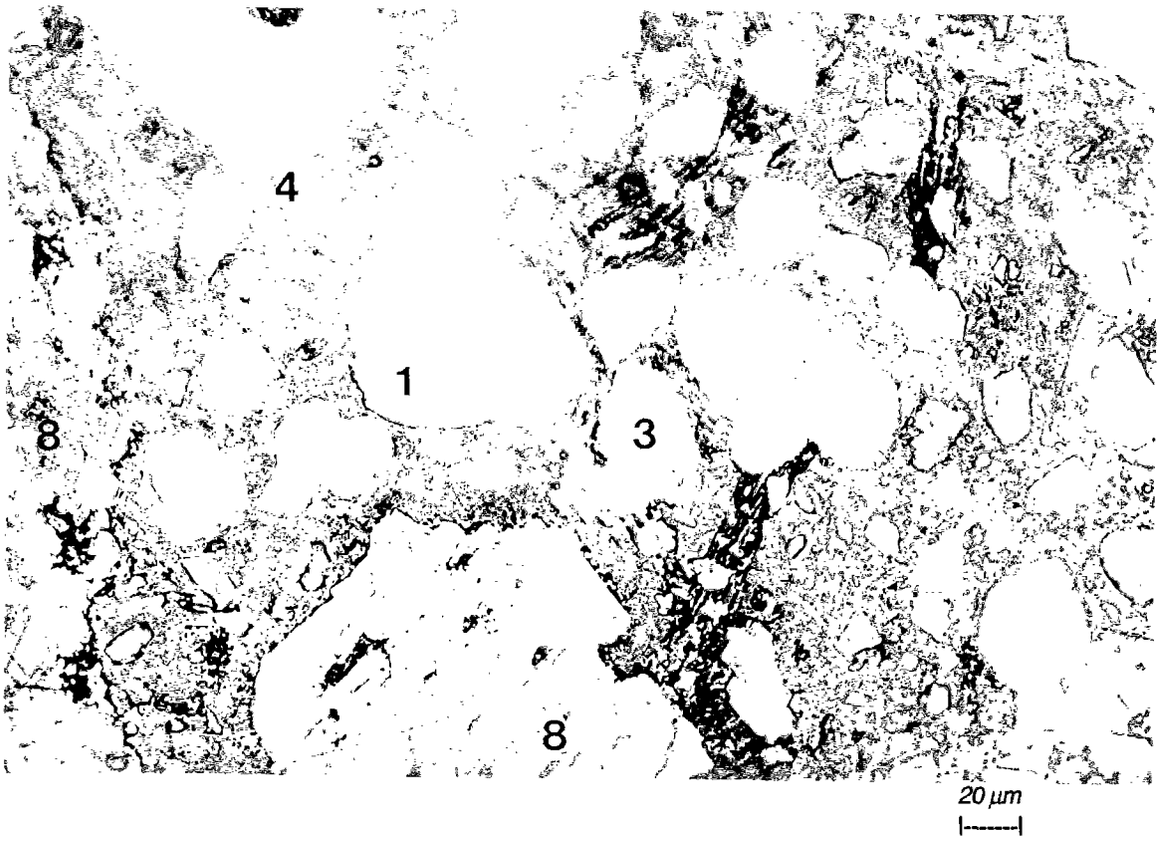
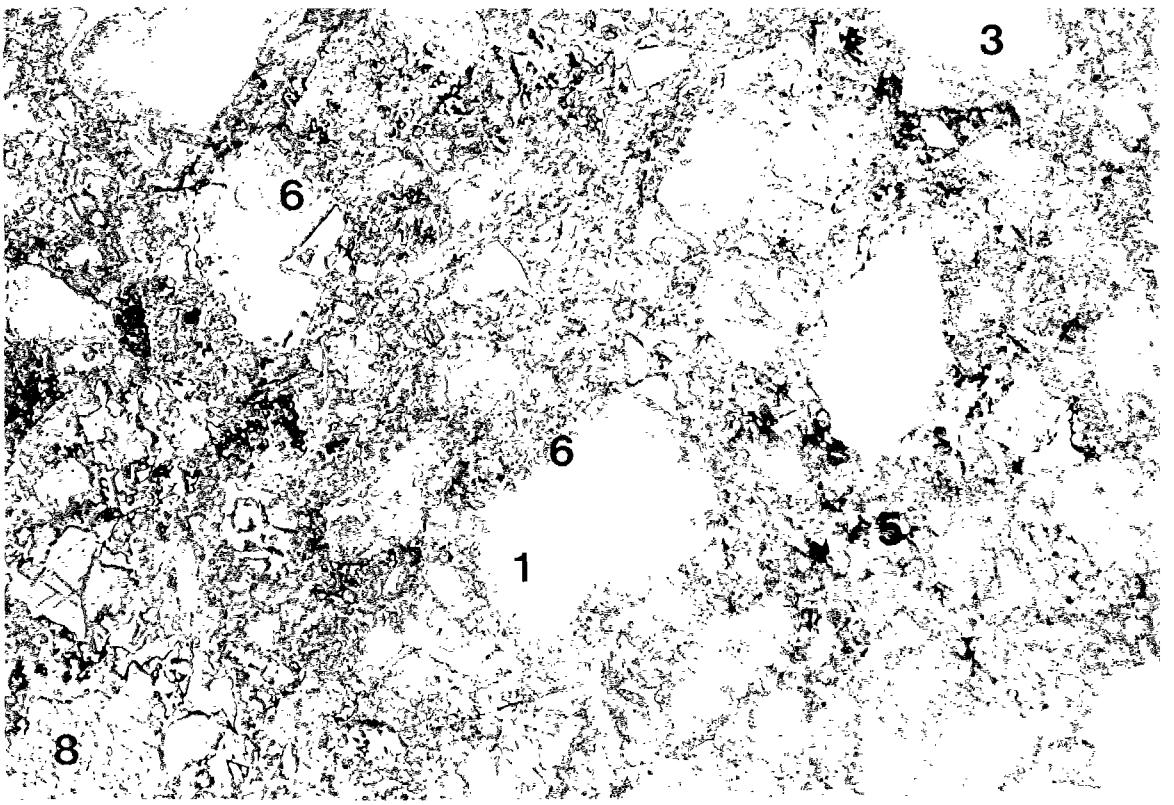


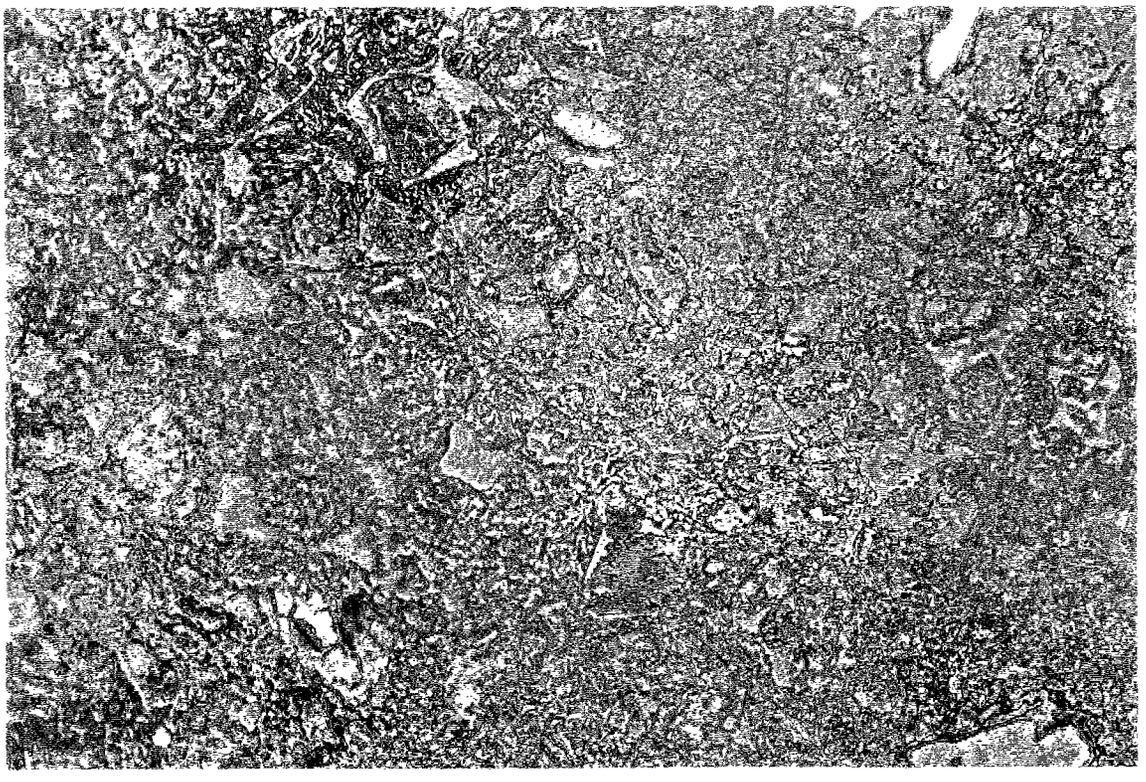
photo 18 : Béton "**BH**". Ponts cristallins de $Ca(OH)_2$ entre les grains anhydres.



20 µm
|------|

1 - C_3S	5 - $Ca(OH)_2$	8 - granulat calcaire
3 - C_2S	6 - C-S-H "pseudomorphique"	9 - granulat siliceux
4 - $C_3A + C_4AF$		

photo 19 : Béton **"BO"** (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,487).



20 µm
|-------|

photo 20 : Béton "**B**" (CPA HP de la Frette ; E/C = 0,45).

photos 17 à 20 : Images obtenues au microscope optique (du L.E.R.M.) par lumière réfléchie (grossissement x 500), après légère attaque par HNO_3, sur la surface polie d'échantillons de bétons âgés de 3 ans et conservés à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

II.2 - La portlandite $Ca(OH)_2$

La comparaison des teneurs en $Ca(OH)_2$ entre différentes formulations peut constituer un bon témoin de la réaction d'hydratation et surtout de la réaction pouzzolanique, lorsque les matériaux contiennent de la fs.

La teneur en $Ca(OH)_2$ des matériaux de la Série n° 2 a été déterminée par A.T.G.. Elle correspond à la masse de $Ca(OH)_2$ contenue dans le matériau à l'échéance considérée, par rapport à la masse de ciment anhydre mise initialement dans ce matériau. Ce rapport est exprimé en %.

Les résultats obtenus à l'échéance de 6 mois sont répertoriés dans le tableau suivant :

Formulation	CO	CH	BO	BH
Masse de $Ca(OH)_2$ par unité de masse de ciment anhydre (en %)	24	3,5	25	3,9

tableau 20 : Teneurs en $Ca(OH)_2$, déterminées par A.T.G., des matériaux de la Série n° 2 âgés de 6 mois, et conservés à T = 21 °C et à H.R. = 100 %.

Il est intéressant de comparer la valeur que nous avons obtenue par A.T.G. pour "CO" (24 %) avec celle obtenue, par analyse d'image, pour une pcd de même formulation que "CO", conservée dans l'eau et âgée de 3 mois. Ces mesures, effectuées sur 38 échantillons, à l'Imperial College de Londres par K. SCRIVENER (dans le cadre du Projet Européen *SCIENCE "Characterization of Microstructure as a tool for prediction of moisture transfer in porous materials"*) donnent une teneur moyenne en $Ca(OH)_2$ de 24,21 %.
Il est justifié de comparer ces deux résultats, bien que les échéances soient différentes. En effet, "CO" est très peu évolutif à ces âges de par sa faible teneur en eau initiale, qui fait que les diffusions ioniques au sein du matériau sont très ralenties et que cette pcd reste à long terme incomplètement hydratée (α = 0,76, cf. Chap. I, § VI).
La concordance des deux résultats obtenus pour "CO" prouve leur justesse, ainsi que la validité et la cohérence de ces méthodes, bien que très différentes, pour la mesure de la teneur en portlandite.

Nos résultats montrent nettement que les matériaux ordinaires "BO" et "CO" ont des teneurs en $Ca(OH)_2$ comparables et classiques.
Par contre, les teneurs en portlandite des matériaux T.H.P. "BH" et "CH" sont comparables mais beaucoup plus faibles, à cause de la consommation de cet hydrate par la réaction pouzzolanique.
On se rend compte par là, du peu de portlandite résiduelle contenu dans ce type de matériaux durcis.

Ces dernières remarques sont confirmées par une analyse par D.R.X. de nos matériaux, où les pics correspondant à la portlandite du spectre des matériaux T.H.P. sont insignifiants comparés à ceux des matériaux ordinaires.

On peut aussi visualiser graphiquement la différence entre les teneurs en $Ca(OH)_2$ de "CO" et de "CH" sur les résultats d'A.T.D. (amplitudes comparées des pics de la portlandite) donnés dans les figures 31 à 35 dans la Quatrième Partie (Chap. I).

Cet effet spécifique de la réaction pouzzolanique sur la teneur en $Ca(OH)_2$ peut être suivi au cours du temps. Le tableau 21 répertorie les résultats obtenus par A.T.G. pour "BH". Ces derniers montrent que l'on enregistre même une disparition totale de $Ca(OH)_2$ à 28 jours.
Ce phénomène peut s'interpréter comme une efficacité telle de la réaction pouzzolanique à cette échéance, qu'elle doit pratiquement (à la précision de la mesure d'A.T.G. près) parvenir à consommer toute la portlandite formée par hydratation du ciment.
Puis, après épuisement de la fs, le taux de $Ca(OH)_2$ résiduelle augmente.

Âge (en jours)	Masse de $Ca(OH)_2$ par unité de masse de ciment anhydre (en %)
7	1,93
28	0
90	3,40
180	3,86

tableau 21 : Suivi, par A.T.G., de l'évolution de la teneur en $Ca(OH)_2$ du béton "BH" en fonction de l'âge du matériau.

La portlandite se trouve préférentiellement dans les zones poreuses où elle peut disposer de suffisamment d'espace pour cristalliser. L'examen de nos pcd et de nos bétons au microscope met en effet en évidence des bulles ou des pores remplis de $Ca(OH)_2$, mais aussi une localisation à l'interface pâte/granulat (cf. § III).

L'observation microscopique met aussi en image les différences entre matériaux ordinaires (sans fs) et matériaux T.H.P., du point de vue de la portlandite.

Nous avons vu que dans les matériaux ordinaires, on trouvait de fortes quantités de portlandite $Ca(OH)_2$ (visible sous la forme de tâches gris clair au M.E.B. en E.R.D., et de tâches vertes ou brunes, très déchiquetées, au microscope optique).
Une fractographie des matériaux au M.E.B. (par électrons secondaires) révèle la morphologie de cette portlandite. Elle apparaît sous la forme d'empilements massifs de cristaux (plaquettes) bien orientés que l'on distingue facilement parmi les zones de gel C-S-H beaucoup plus amorphes et denses (cf. photos 21 et 22 sur "C").

L'examen des matériaux T.H.P. au microscope révèle une portlandite en très faible quantité, sous la forme de cristaux plus petits qui apparaissaient comme des faisceaux bleutés (en optique) très disséminés dans la microstructure (cf. photos 25 à 28).
Ceci prouve une cristallisation différente de $Ca(OH)_2$ dans ces matériaux par rapport aux matériaux ordinaires, qui s'explique par la présence de fs et par le très faible rapport E/C de ces formulations, plus précisément par :
- une concentration en ions Ca^{2+} très différente par rapport aux matériaux ordinaires, aux premières heures de l'hydratation, au moment de la formation de $Ca(OH)_2$, à cause de la présence de fs,
- le peu de phase liquide résiduelle (très faible E/C) gênant l'alimentation des germes en ions et la diffusion de ces ions Ca^{2+} vers les zones poreuses où les cristaux massifs de $Ca(OH)_2$ ont la possibilité de se développer,
- un espace poreux très restreint qui limite le développement des cristaux.
Ces cristaux de portlandite se forment par paquets, dans les zones poreuses, là où ils sont susceptibles de trouver de l'espace pour cristalliser. Une fractographie de ces matériaux au M.E.B. (par électrons secondaires) montre en effet que les rares cristaux de $Ca(OH)_2$ existants se présentent sous la forme de plaquettes beaucoup plus fines ressemblant plutôt à des lamelles (cf. photos 23 et 24 sur "CH").

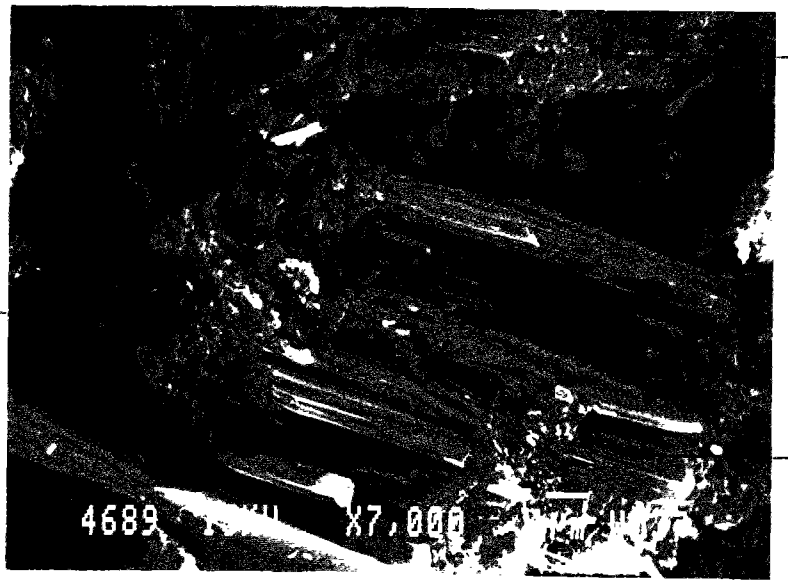


photo 21 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 7000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "**C**" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
Grain anhydre en cours d'hydratation : des C-S-H et de la portlandite $Ca(OH)_2$ se forment au niveau de sa bordure qui est progressivement rongée.

1 - grain de ciment anhydre	6 - C-S-H
5 - $Ca(OH)_2$	

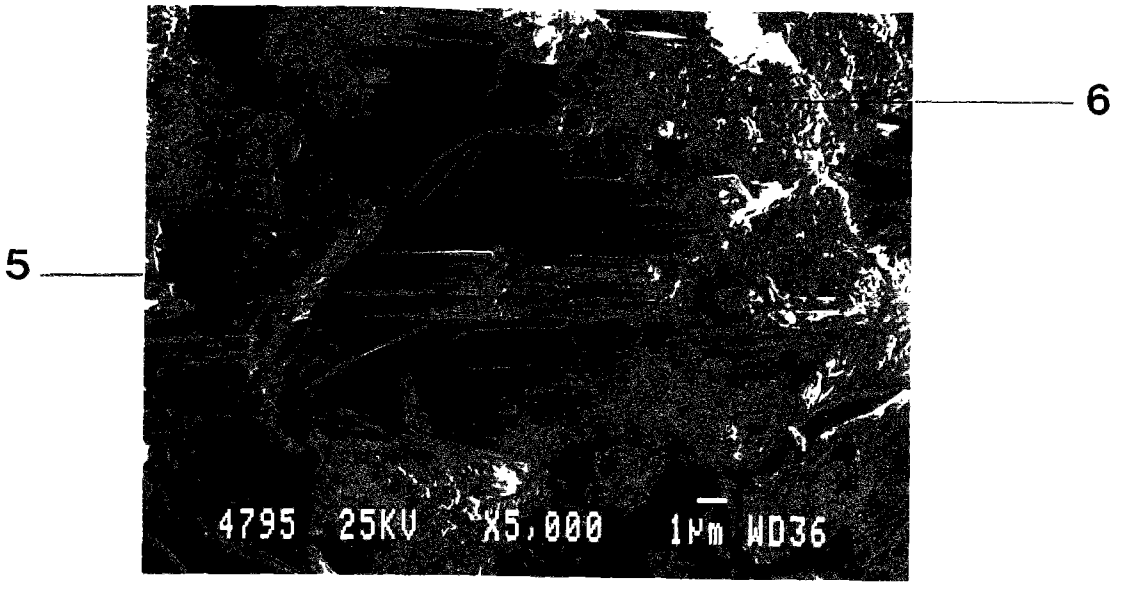


photo 22 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "**C**" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
Amas de plaquettes massives de portlandite $Ca(OH)_2$.

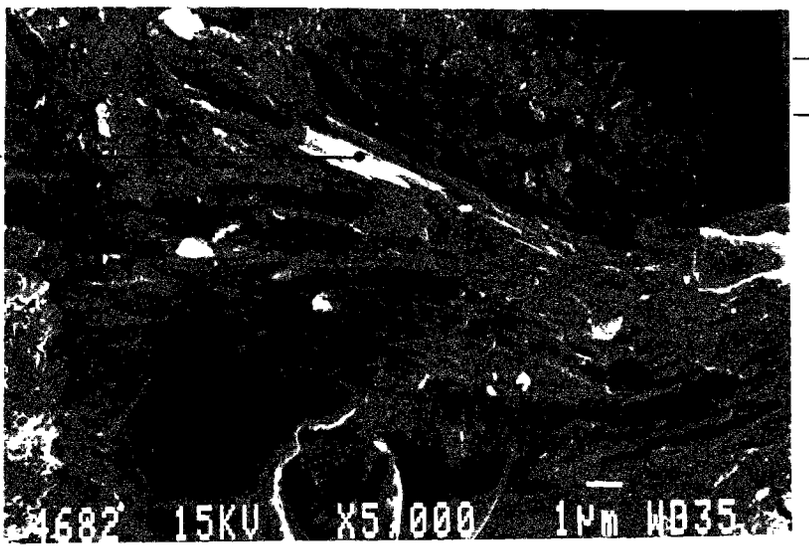


photo 23 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "**CH**" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
Grain anhydre en cours d'hydratation : des C-S-H et de la portlandite $Ca(OH)_2$ en faisceaux se forment au niveau de sa bordure qui est progressivement rongée.

1 - grain de ciment anhydre 6 - C-S-H 5 - $Ca(OH)_2$

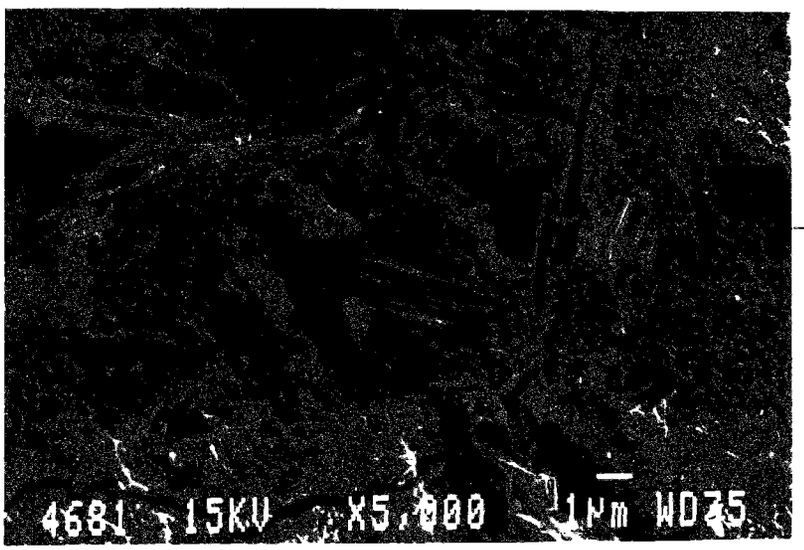


photo 24 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "**CH**" âgé de 3 ans et conservée à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
Petits amas de portlandite à proximité d'un pore du type "grain de HADLEY" (cf. § II.4).

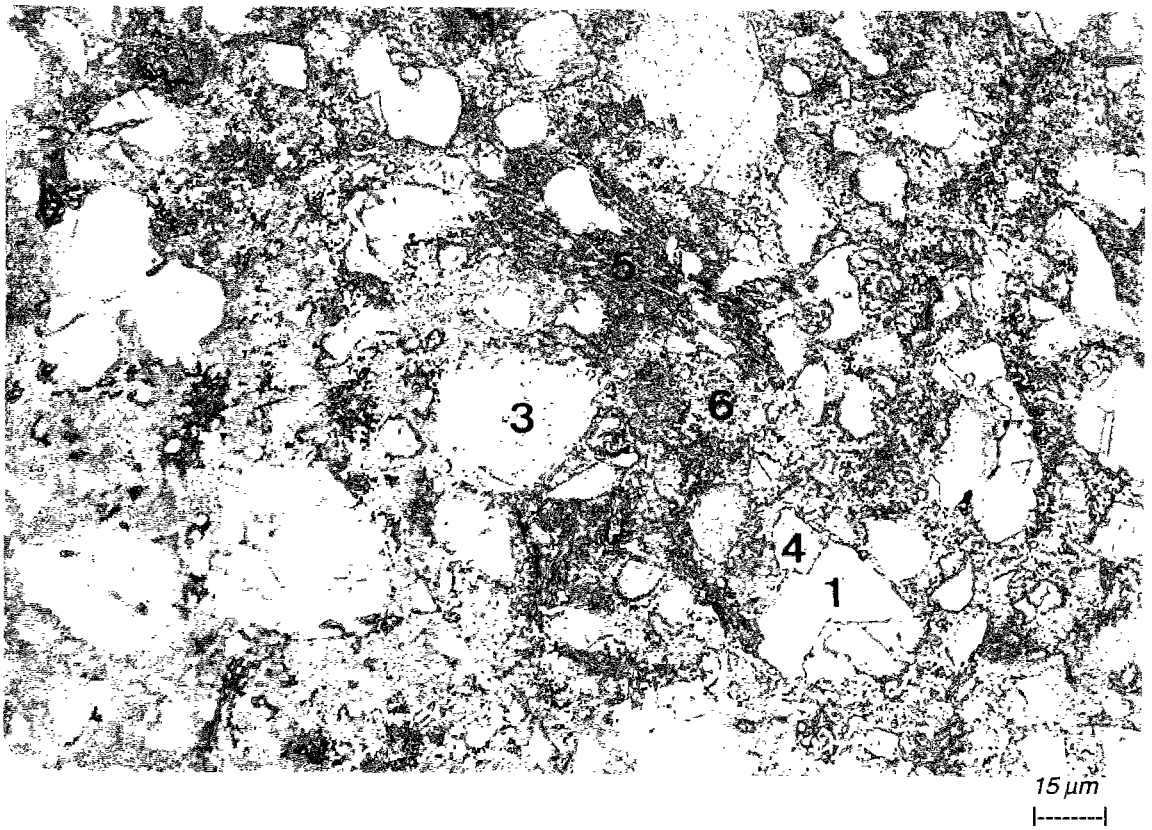


photo 25 : Pcd "**CH**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).

1 - C_3S	4 - C_3A + C_4AF *enchevêtrés*	6 - C-S-H
3 - C_2S	5 - faisceaux de $Ca(OH)_2$	

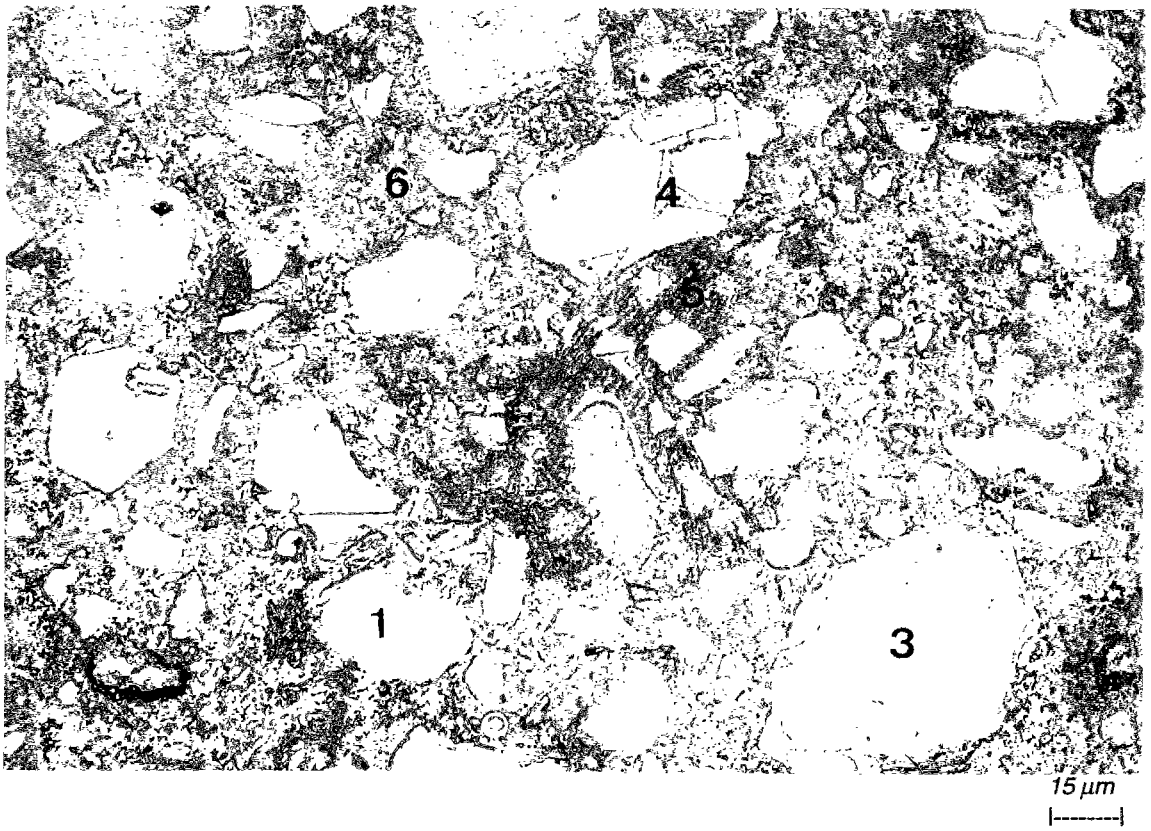
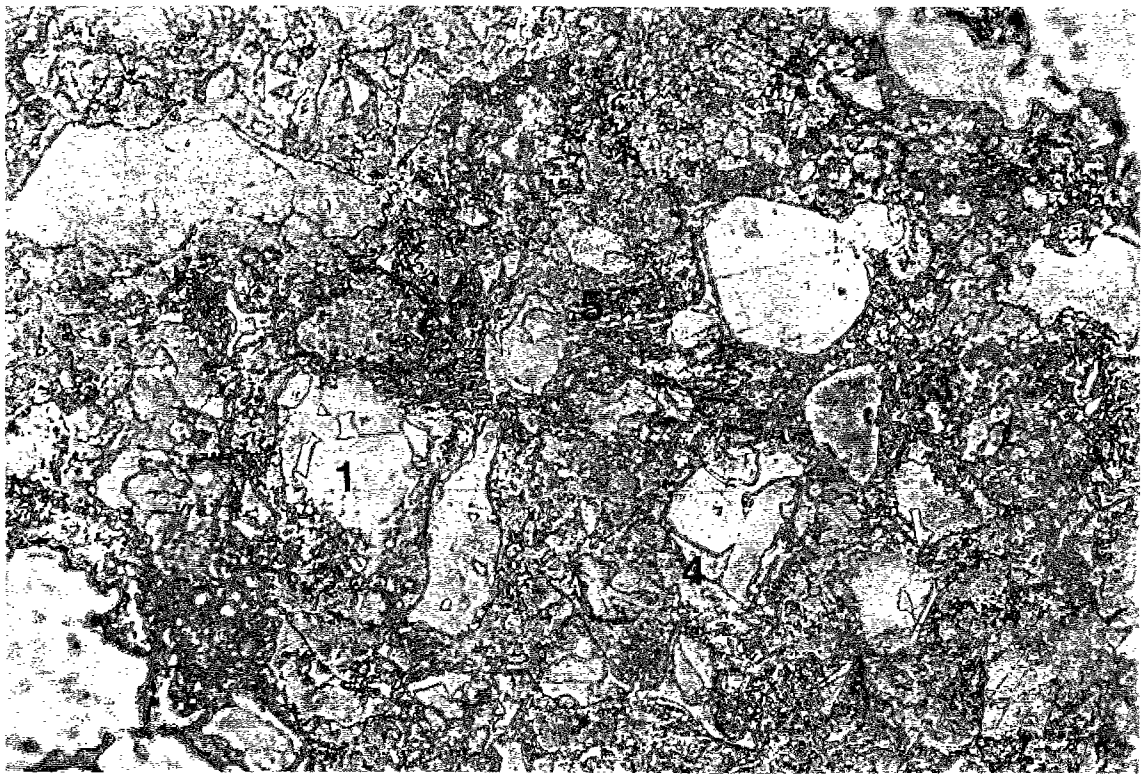


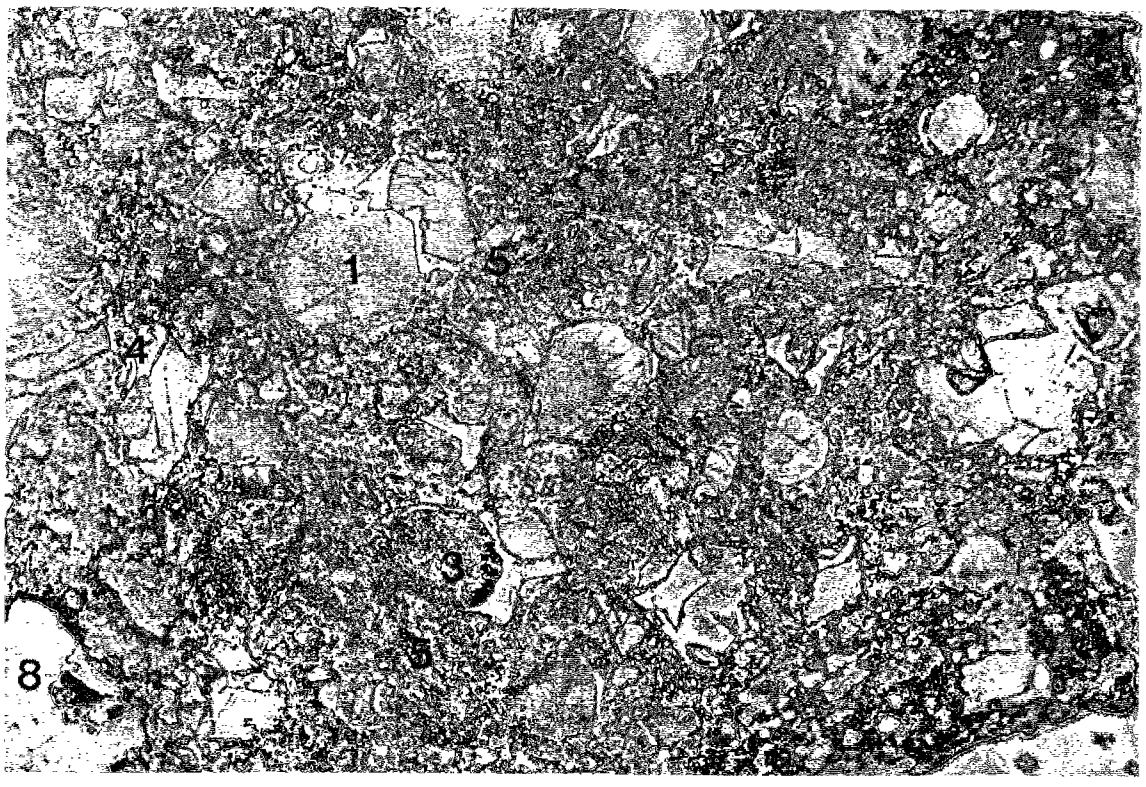
photo 26 : Pcd "**CH**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,196 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).



|--20 µm--|

photo 27 : Béton "**BH**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).

1 - C_3S	5 - faisceaux de $Ca(OH)_2$	8 - granulat calcaire
3 - C_2S	6 - C-S-H	9 - granulat siliceux
4 - $C_3A + C_4AF$		



|--20 µm--|

photo 28 : Béton "**BH**" (CPA 55 HTS du Teil ; E/C = 0,267 ; S/C = 0,1 ; F/C = 0,018).

photos 25 à 28 : Images obtenues au microscope optique (du L.E.R.M.) par lumière réfléchie (grossissement x 600), après légère attaque par HNO_3, sur la surface polie d'échantillons de matériaux âgés de 3 ans et conservés à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

II.3 - Le gel C-S-H

Les matériaux "C" et "B", à fort rapport E/C, présentent, comme nous l'avons vu, une structure peu dense et très hétérogène.
En particulier, les C-S-H existant dans ces matériaux durcis présentent différentes morphologies parmi lesquelles, des morphologies fibreuses (type I), notamment en forme "d'oursins" quand les hydrates se sont développés autour d'un grain de C_3S avec suffisamment d'espace disponible, et des morphologies alvéolaires ou réticulées (type II), qui sont liées à la présence de beaucoup d'eau au contact du grain initial (cf. photo 29).

Dans les matériaux "CO", "BH" et "CH", les C-S-H ont plutôt un aspect granuleux, compact et sans faciès particulier (cf. photo 30 sur "CO"). Il s'agit là d'une morphologie dense et plutôt amorphe (types III et IV) correspondant à une formation "in situ" de ces C-S-H internes, ou de C-S-H externes peu développés, à cause du peu d'eau et d'espace disponibles à l'extérieur des grains de C_3S.
L'épaisseur d'hydrates externes est faible dans ces matériaux durcis. Les C-S-H "pseudomorphiques" (ou "topochimiques"), résultat d'une attaque concentrique des grains de C_3S, progressent vers l'intérieur de ces grains et occupent au fur et à mesure la place de l'anhydre (cf. photo 31 sur "CH").

Dans le matériau "CO", on peut aussi trouver le premier cas de figure dans les zones de forte porosité.

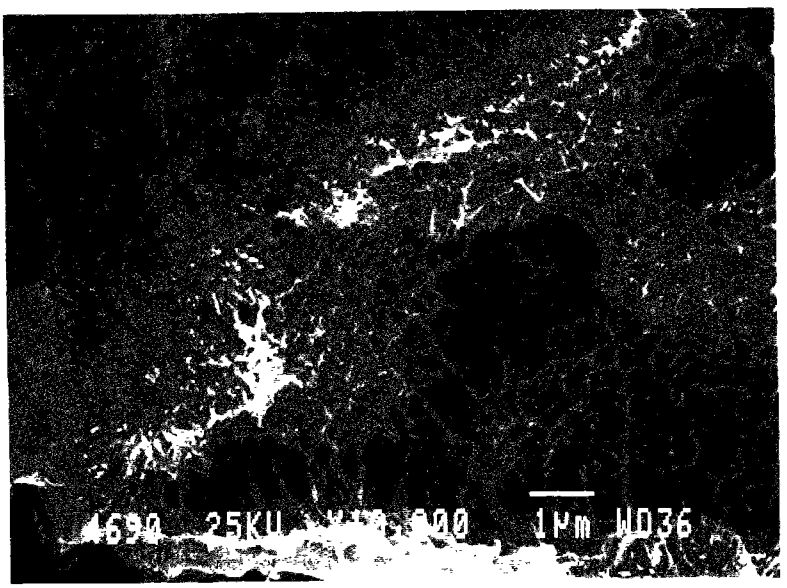


photo 29 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 10000), sur la fracture d'un échantillon de pcd **"C"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
C-S-H alvéolaires.

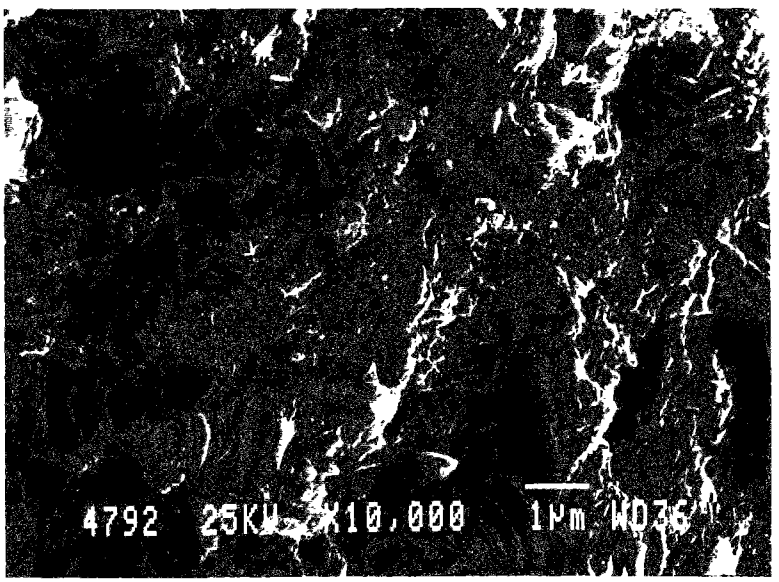


photo 30 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 10000), sur la fracture d'un échantillon de pcd **"CO"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
C-S-H "fibro-granuleux" avec quelques aiguilles d'ettringite.

II.4 - Les "grains de HADLEY"

Dans une pâte pure de C_3S, les C-S-H se forment autour et au contact des grains qui réagissent. Par contre, dans une pâte de ciment en cours d'hydratation, il a été observé que les C-S-H formaient des couronnes séparées des grains qui s'hydratent. Dans certains cas, on observe même des enveloppes vides de C-S-H, souvent appelées "grains de HADLEY".

L'étude d'un mélange constitué de grains monominéraux de C_3S, C_3A et d'hémihydrate, a montré que les couronnes séparées d'hydrates se formaient autour des grains de C_3A, tandis que les produits d'hydratation autour des grains de C_3S restaient en contact avec la surface de l'anhydre.
La formation initiale, en présence d'aluminates, d'un produit gélatineux de forte teneur en eau (et donc de très faible densité), à la surface des grains, avant la "carapace" d'ettringite, expliquerait ce phénomène. Ce produit n'étant pas détecté au microscope, on suppose que le séchage le fait disparaître, [158].
Les grains de ciment anhydre étant polyminéraux, au début de l'hydratation une couche de ce produit gélatineux, de largeur irrégulière, va donc se former autour des grains de ciment. A cet endroit, on observera un vide au microscope.

La largeur de ces vides, entre la couronne d'hydrates et le grain anhydre, augmente pendant la période d'accélération de l'hydratation. Elle atteint 2 µm ou plus, au bout de 18 heures d'hydratation (ceci dépend sans doute des proportions relatives en C_3S et C_3A). Cela suggère que les espèces ioniques provenant de la dissolution des phases du clinker, migrent à travers la couronne et précipitent à l'extérieur, peut être à cause du fait qu'une concentration plus élevée en certains ions dans la zone au contact à ce moment-là (aluminates dissous) inhibe la précipitation des C-S-H, [158].

Après environ un jour d'hydratation, la taille des vides diminue parce que des C-S-H précipitent à l'intérieur de la couronne.
Quand les anhydres sont de taille suffisante pour continuer à s'hydrater (> 15 µm), la séparation entre la couronne et le cœur disparaît au bout de deux semaines d'hydratation, [158].
Par contre, les petites particules (< 5 µm) déjà consommées avant cette échéance, laissent une empreinte vide ("grains de HADLEY", cf. photos 31 à 33). Nous en déduisons que des hydrates ne pourront venir précipiter dans ces vides que beaucoup plus tard et si la microstructure formée autorise la diffusion ionique jusqu'à cette zone (matériaux à fort E/C). Nous pouvons ainsi observer des "grains de HADLEY" remplis de C-S-H dans "C" (cf. photo 33). Nous n'observons pas de formation d'hydrates dans ces zones pour "CH".

photo 31 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd **"CH"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
Grain anhydre en cours d'hydratation (sur la gauche). "Grains de HADLEY" et petits amas de portlandite parmi les C-S-H granuleux et sans faciès particulier.

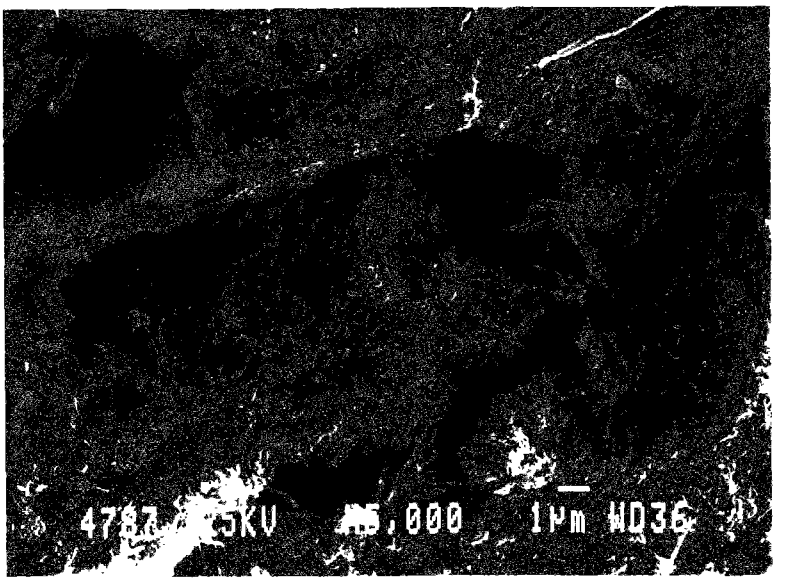


photo 32 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 5000), sur la fracture d'un échantillon de pcd **"CO"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
"Grains de HADLEY".

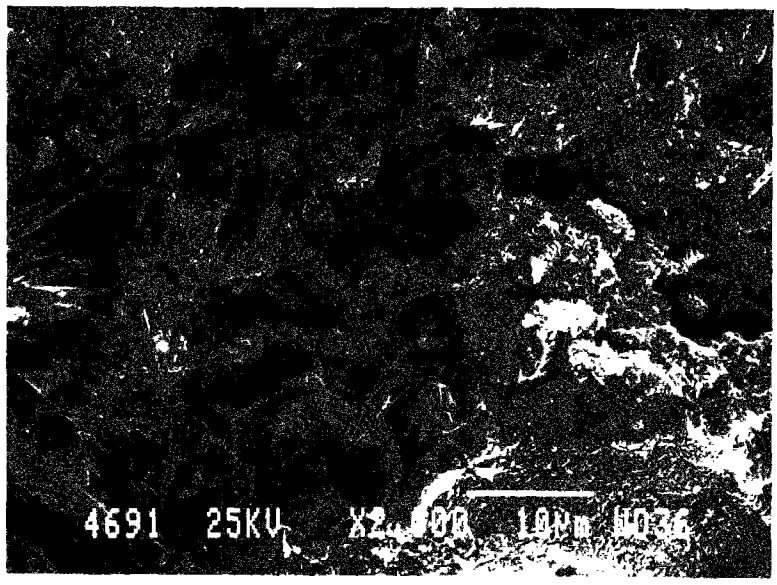


photo 33 : Image obtenue au M.E.B. (du L.E.R.M.) par électrons secondaires (grossissement x 2000), sur la fracture d'un échantillon de pcd "**C**" âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation et métallisation à l'or).
"Grains de HADLEY" contenant des C-S-H.

III - INTERFACE PÂTE/GRANULAT DES BÉTONS

Les images obtenues par microscopie (cf. photos 34 à 38) mettent en évidence une bonne liaison pâte/granulat, pour "BO" et "BH", que les granulats soient calcaires ou siliceux. Nous observons la présence systématique de $Ca(OH)_2$ à l'interface, dénotant une zone plus poreuse que le reste de la matrice pâte de ciment. Cette zone est toutefois peu étendue dans ces matériaux.

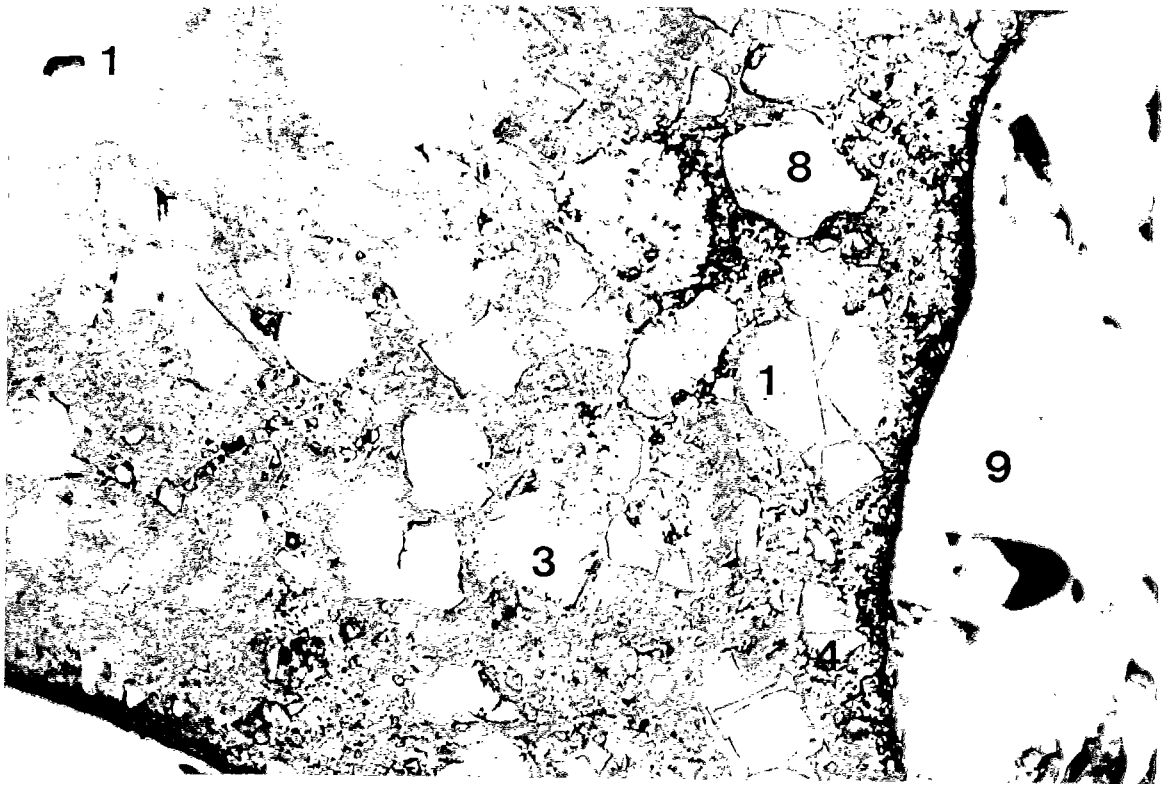


photo 34 : Béton "**BH**". Interface pâte/granulat siliceux.

1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	8 - granulat calcaire
3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	9 - granulat siliceux

Le contour du granulat siliceux apparaît en relief à cause de l'irrégularité de surface due à la dureté de ce granulat qui rend le polissage difficile.

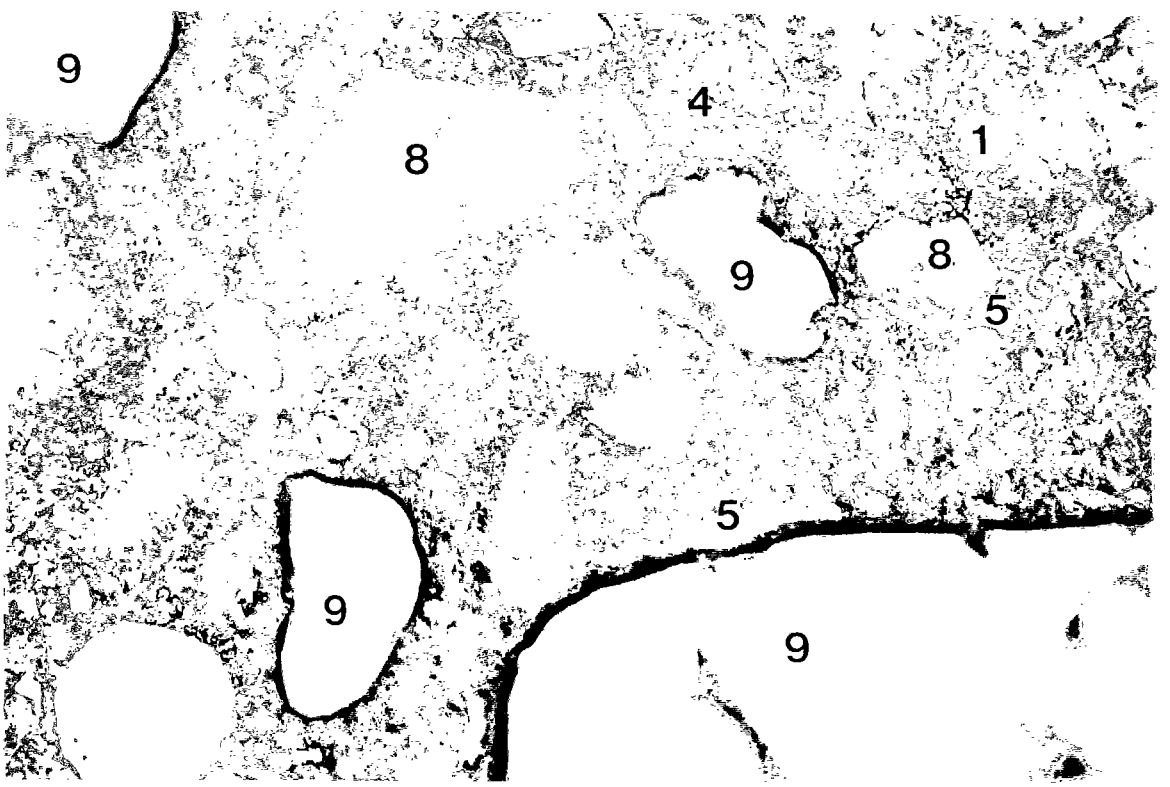


photo 35 : Béton "**BO**". Interface pâte/granulat siliceux.

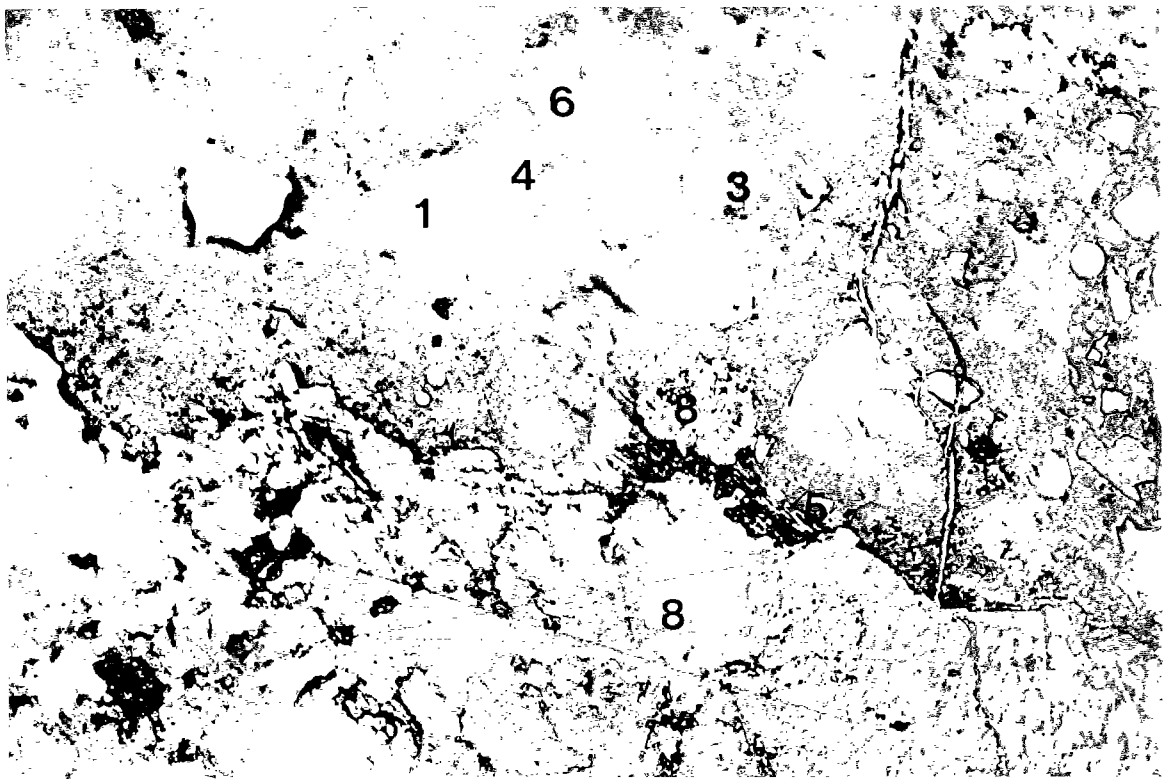


photo 36 : Béton "**BH**". Interface pâte/granulat calcaire. Faisceaux de $Ca(OH)_2$ à l'interface.

1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H
3 - C_2S	5 - faisceaux de $Ca(OH)_2$	8 - granulat calcaire

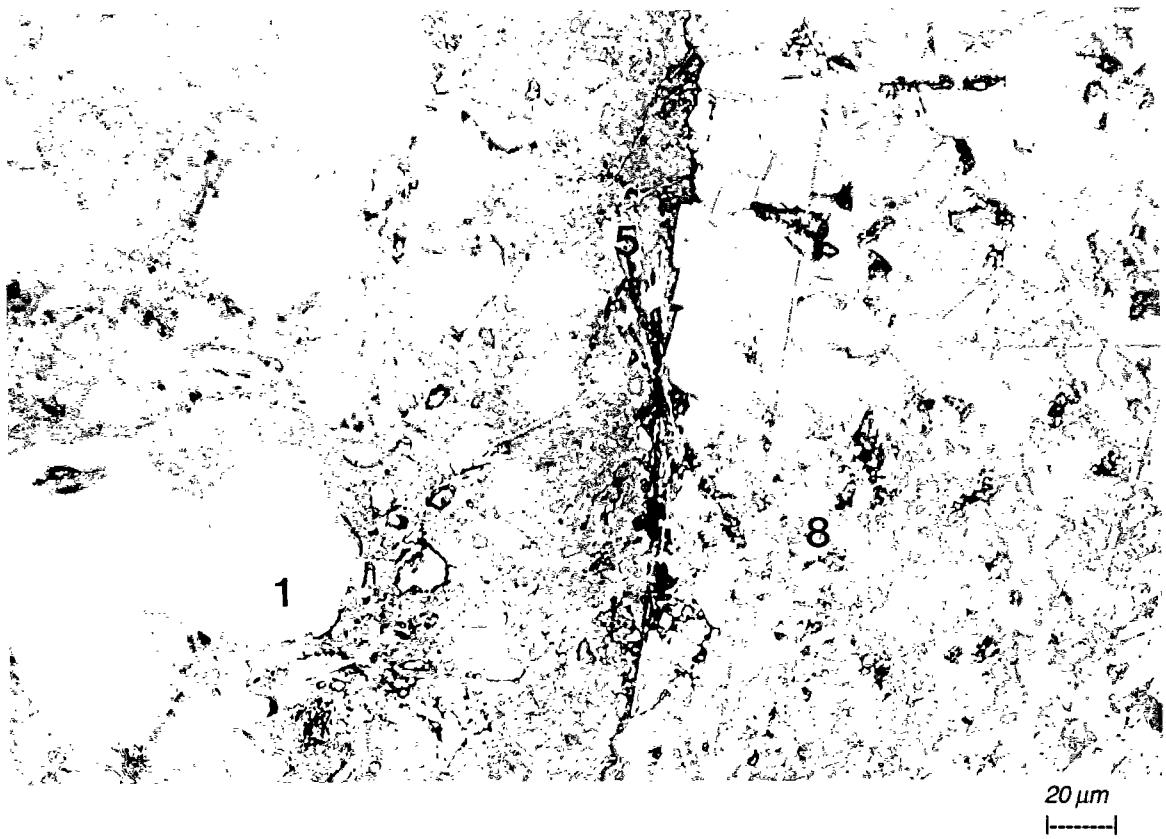
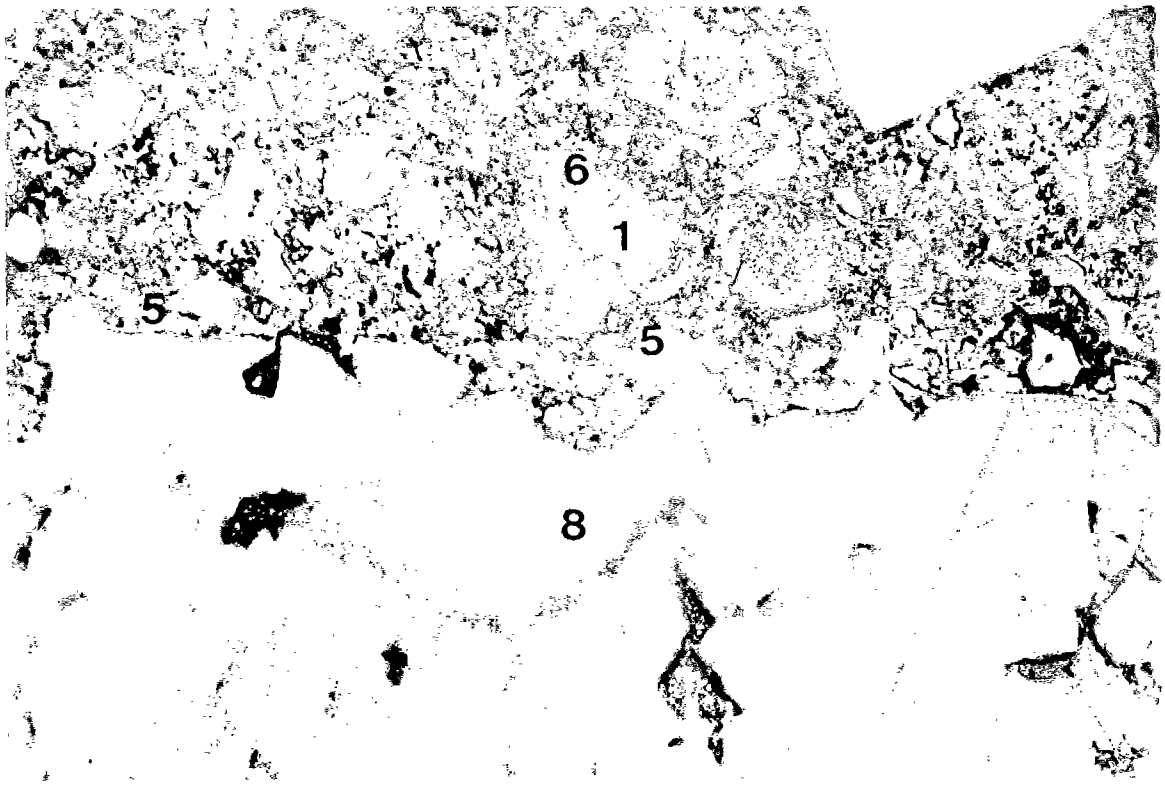


photo 37 : Béton "**BH**". Interface pâte/granulat calcaire. Faisceaux de $Ca(OH)_2$ à l'interface.



1 - C_3S	4 - $C_3A + C_4AF$	6 - C-S-H
3 - C_2S	5 - $Ca(OH)_2$	8 - granulat calcaire

photo 38 : Béton **"BO"**. Interface pâte/granulat calcaire avec cristaux de $Ca(OH)_2$ qui suivent le contour du granulat.

photos 34 à 38 : Images obtenues au microscope optique (du L.E.R.M.) par lumière réfléchie (grossissement x 500), après légère attaque par HNO_3, sur la surface polie d'échantillons de bétons âgés de 3 ans et conservés à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (cryosublimation, polissage et métallisation à l'or).

IV - MICROFISSURATION DES MATÉRIAUX DURCIS

En considérant à nouveau les photos 4 à 9 du Chapitre I, nous notons systématiquement la présence d'un réseau de microfissures dans les échantillons. S'agissant respectivement des pcd "C", "CO" et "CH", ces fissures sont de moins en moins nombreuses et réparties, mais elles sont de plus en plus grosses et ouvertes. Nous pouvons faire exactement les mêmes remarques pour "B", "BO" et "BH" respectivement.

La comparaison des photos correspondant aux trois pcd, par exemple, donne l'impression de regarder le motif du réseau de fissures à un grossissement de plus en plus grand (car le motif est identique sur chacune des photos, mais il apparaît de plus en plus gros), alors que l'on se trouve en fait à la même échelle.

Ces fissures multi-directionnelles (faïençage typique de dessiccation) ont probablement été provoquées par la dessiccation préalable à l'observation microscopique (séchage sous vide). Cet état de fissuration n'est donc qu'un artefact et ne correspond en aucun cas à une situation que l'on obtiendrait normalement dans ces échantillons. Cependant, nous mettons ici nettement en évidence, de manière comparative (le traitement de dessiccation subi est identique pour tous les échantillons), un comportement très différent, fonction de la formulation, pour chacun des matériaux, vis à vis de la dessiccation et de la fissuration qui s'ensuit (densité et ouverture des fissures). Il est notamment à retenir que les microfissures dans la matrice ciment du béton T.H.P. "BH" sont plus larges, donc a priori plus préjudiciables sur des ouvrages (ceci dépend de l'épaisseur d'enrobage des armatures), que dans le béton ordinaire "BO".

V - BULLES D'AIR DANS LES MATÉRIAUX DURCIS

Les matériaux T.H.P. présentent une quantité de bulles d'air visibles particulièrement importante, en comparaison des matériaux ordinaires. Sur des images obtenues au M.E.B., par E.R.D., ces bulles apparaissent comme des trous, comme l'illustre la photo 40 du béton "BH", comparée à la photo 39 du béton "BO". Ces bulles d'air sont en fait souvent remplies de $Ca(OH)_2$, de $CaCO_3$ ou d'ettringite. Ces nombreuses bulles d'air, piégées pendant le malaxage, sont sans doute à attribuer à un effet entraîneur d'air de la fs ou du fluidifiant utilisé (cf. Chap. I).

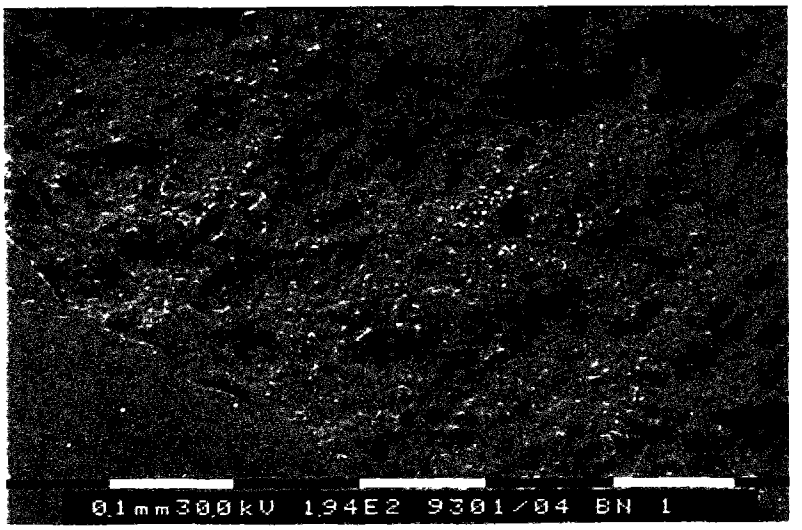


photo 39 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton **"BO"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (séchage sous vide, polissage et métallisation à l'or).

photo 40 : Image obtenue au M.E.B. (du L.C.P.C.) par E.R.D. (grossissement x 200), sur la surface polie d'un échantillon de béton **"BH"** âgé de 3 ans et conservé à H.R. = 100 %, jusqu'à la date du traitement préalable à l'observation (séchage sous vide, polissage et métallisation à l'or).

VI - INVESTIGATION DE LA STRUCTURE MACRO ET MÉSOPOREUSE

VI.1 - Mesure de la macro et de la mésoporosité par intrusion de mercure

VI.1.1 - Porosité volumique totale

Sachant que le porosimètre à mercure du L.C.P.C. (et celui du L.E.R.M.) permet d'accéder à des rayons poreux compris entre 37 Å et 60 µm, nous obtenons, pour les différentes formulations testées, les porosités volumiques totales (n) suivantes :

Série	Formulation	n (en %) L.C.P.C.	$n_{2ème\ int.}$ (en %) L.C.P.C.	$n_{2ème\ int.}/n$ (en %)	n (en %) L.E.R.M.
1	**C**	13,1	4,42	34	-
2	**CO**	5,2	2,00	38	6,93
2	**CH**	1,6	0,32	20	2,10
1	**B**	7,3	2,15	29	-
2	**BO**	5,8	2,34	40	-
2	**BH**	2,5	0,34	14	-

tableau 22 : Mesures de porosité volumique totale effectuées au porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. et au porosimètre du L.E.R.M., sur nos matériaux âgés d'un an et demi.

Les résultats obtenus sont la moyenne de ceux obtenus sur au moins trois échantillons.

En comparant les pcd entre elles ou les bétons entre eux, nous pouvons d'ores et déjà noter l'influence du rapport E/C sur la valeur de la porosité volumique totale : quand E/C diminue, n diminue aussi, à un âge donné.
Les matériaux à faible rapport E/C présentent une porosité faible dans le domaine accessible par cette technique.
Les formulations T.H.P. ("CH" et "BH") apparaissent extrêmement peu poreuses, ce qui met en évidence l'influence de l'ajout de fs qui fait lui aussi diminuer la porosité (n).

Lors d'une expérience de porosimétrie au mercure, après la première intrusion, on diminue pas à pas la pression ; on obtient ainsi une courbe de "retrait" de mercure. Tout le mercure introduit n'est pas restitué lors de la descente en pression. Dans le cas de nos matériaux, un volume important de mercure reste piégé dans le réseau poreux à l'issue du premier cycle intrusion-retrait. Les ruptures de continuité de la phase mercure, qui sont à l'origine de ce phénomène, mettent en évidence la tortuosité du réseau due aux formes et aux tailles très irrégulières des pores (nombreux rétrécissements ou "goulots", complexité de l'interconnexion des pores) et peut-être aussi un changement de l'angle de mouillage entre intrusion et retrait.
Après la phase de descente en pression, on effectue une seconde intrusion.
La porosité obtenue alors ($n_{2ème\ int.}$) représente environ 30 % de celle obtenue en première injection (< 20 % pour les matériaux T.H.P.). Cette valeur est conforme aux résultats que l'on peut trouver dans la littérature, [74]. En considérant le fait que la valeur de porosité obtenue ne varie pas lors de cycles ultérieurs (ie plus de piégeage de mercure), cette porosité est souvent appelée "porosité libre". Elle caractérise de manière plus évidente les possibilités de transfert, à l'échelle considérée, au sein du système poreux.

VI.1.2 - Masse volumique apparente

Les résultats (volumes poreux, porosités totales, distributions) que nous avons obtenus par intrusion de mercure, ont de fortes chances d'être représentatifs du matériau, même dans le cas des bétons.
En effet, les masses volumiques apparentes des matériaux déterminées par cette technique sont tout à fait comparables à celles mesurées par pycnométrie à l'eau (appelée aussi "pesée hydrostatique") selon la norme NF ISO 5017, sur des échantillons de dimensions beaucoup plus importantes (pour lesquels la représentativité est assurée).
Les valeurs des masses volumiques apparentes obtenues par les deux techniques sur les matériaux de la Série n° 2, sont données dans le tableau suivant :

	$\rho_{apparente}$ (en $g.cm^{-3}$)	
Formulation	poro. Hg	pycno. eau
CO	2,02	2,02
CH	2,28	2,29
BO	2,40	2,42
BH	2,53	2,53

tableau 23 : Comparaison des masses volumiques apparentes obtenues par intrusion de mercure et pycnométrie à l'eau, sur les matériaux de la Série n° 2 âgés d'un an et demi.

VI.1.3 - Distribution poreuse des pcd

Au préalable, vu l'irrégularité de la forme des pores et la complexité du réseau, il est important de rappeler que les tailles mesurées par porosimétrie au mercure, comme avec toute technique par intrusion de fluide, correspondent à des "ouvertures" (diamètre d'entrée des pores). Ceci signifie que cette technique sur-estime (respectivement sous-estime) le volume réel des petits pores (respectivement des gros pores) du matériau testé, mais que, en contre partie, les résultats qu'elle apporte peuvent être directement reliés à des paramètres de transfert de fluide au sein du réseau (cf. *"théorie de la perméabilité de KATZ-THOMPSON"*, utilisant le concept de percolation, dans la Troisième Partie, Chap. III, et *"l'application de cette théorie au calcul de la perméabilité de nos matériaux"* au Chapitre IV) puisque ce sont les mêmes critères d'accessibilité locale ou globale dans le réseau qui interviennent. Or, ceci est d'un grand intérêt pour l'étude des problèmes de durabilité.

Les distributions des tailles de pores, obtenues expérimentalement pour les trois pcd, sont données dans la figure suivante :

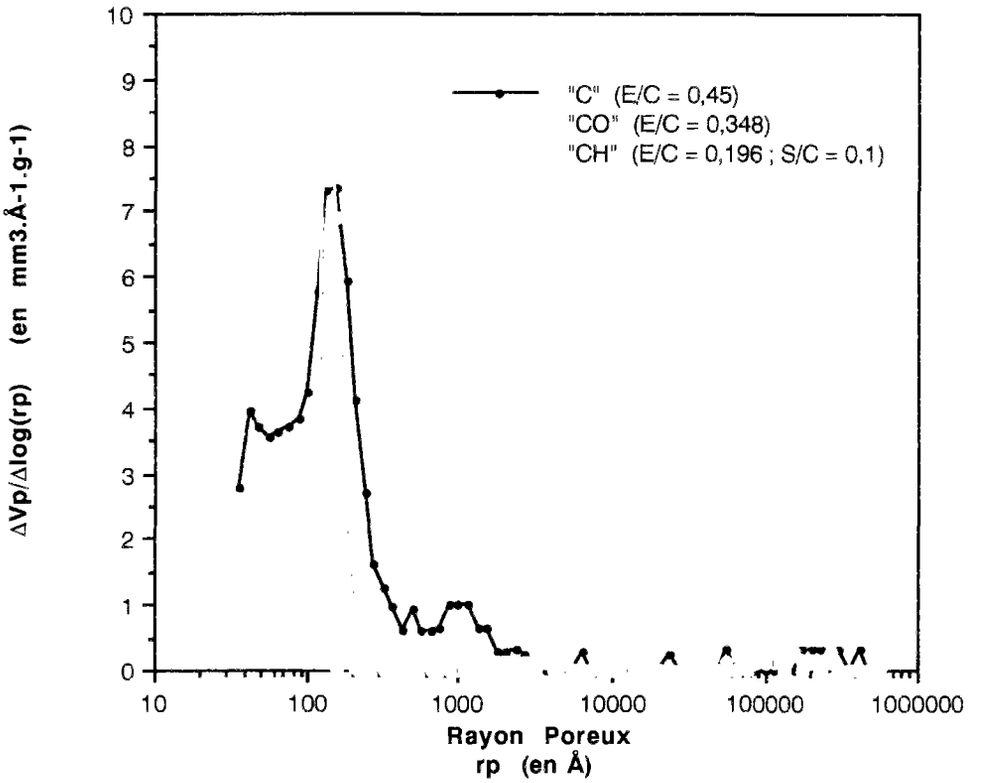


fig. 59 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour nos trois pcd âgées d'un an et demi.

Nous remarquons, pour les formulations sans fs, une porosité très resserrée en un pic essentiel très marqué, entre 100 et 200 Å, et mis à part la présence d'un reliquat de pic dans la zone des 1000 Å pour la formulation "C" à E/C = 0,45, il n'y a (relativement) pratiquement pas de porosité pour des tailles de pores supérieures. Les pâtes de ciment durcies apparaissent donc comme un matériau très homogène à cette échelle.

Le pic situé entre 100 et 200 Å, indépendamment du rapport E/C et du ciment que nous avons utilisé, pour nos pcd sans fs, représenterait donc une caractéristique intrinsèque de la distribution poreuse des pcd (sans fs).

Ce pic est par contre absent dans le spectre de "CH", ce qui met en évidence la modification engendrée par l'ajout de fs sur la distribution poreuse. Un très faible volume poreux est donc détecté, illustrant là encore le caractère très peu poreux, donc dense et compact de ces pâtes avec fs.

D'autre part, pour toutes les formulations, nous pouvons soupçonner la présence d'une porosité importante dans la zone des faibles rayons (amorce de pic visible). Cependant, à la lumière de ces seuls résultats, nous ne pouvons pour l'instant rien conclure quant au volume représenté par cette porosité, car nous sommes en limite de résolution avec cette technique.

VI.1.4 - Distribution poreuse des bétons

Les distributions des tailles de pores, obtenues expérimentalement pour les trois bétons, sont données dans la figure suivante :

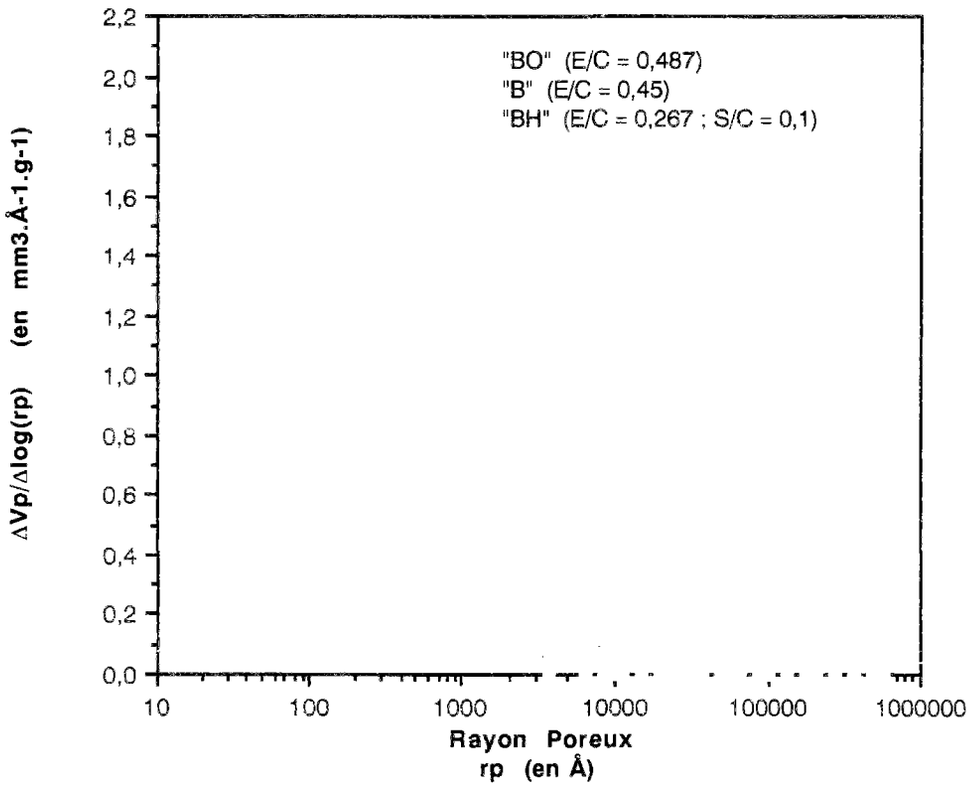


fig. 60 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour nos trois bétons âgés d'un an et demi.

A la vue de ces dernières courbes, nous remarquons immédiatement un spectre de porosité plus étalé pour les bétons que pour les pcd.
Ceci est certainement dû au caractère beaucoup moins homogène de la matrice pâte de ciment dans le béton par rapport à la pcd, essentiellement à cause de la présence des granulats.
La structure de la matrice pâte de ciment dans le béton n'est pas identique en tout point comme dans une pcd. Il y a notamment existence d'une zone particulière à l'interface pâte-granulat où la pâte présente une structure un peu différente, plus poreuse et aussi de porosité plus grossière que celle située dans la masse de la matrice ciment.

Nous notons l'existence d'une macroporosité dont le pic se situe dans les dizaines de micromètres.
Ce pic macroporeux n'est pas systématique et il n'est en tout cas pas une caractéristique intrinsèque du matériau.
Il doit plutôt son origine à des artefacts de conservation ou de préparation des échantillons.
Cette macroporosité regroupe microfissures, bulles d'air, gros capillaires de zones particulièrement poreuses (telles que l'interface pâte-granulat), ...

Cependant, il est très important de noter que pour les formulations ordinaires un pic se situe à des tailles caractéristiques de 100-200 Å, exactement comme pour les pcd.
Les figures suivantes illustrent la coïncidence des spectres poreux des bétons et des pcd, lorsque les résultats sont exprimés par rapport à la masse de pcd sèche contenue dans chaque matériau (ce calcul est justifié d'après § VI.1.2).

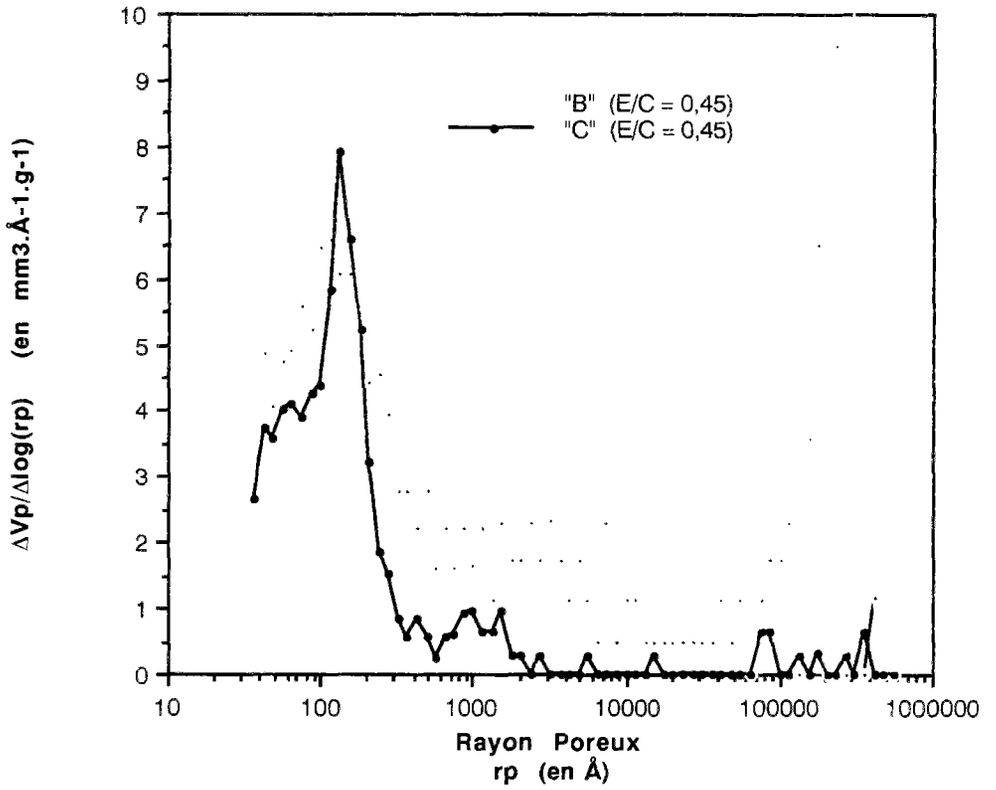


fig. 61 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour "B" et "C" âgés d'un an et demi.
Les valeurs sont exprimées par g de pcd sèche contenue dans le matériau.

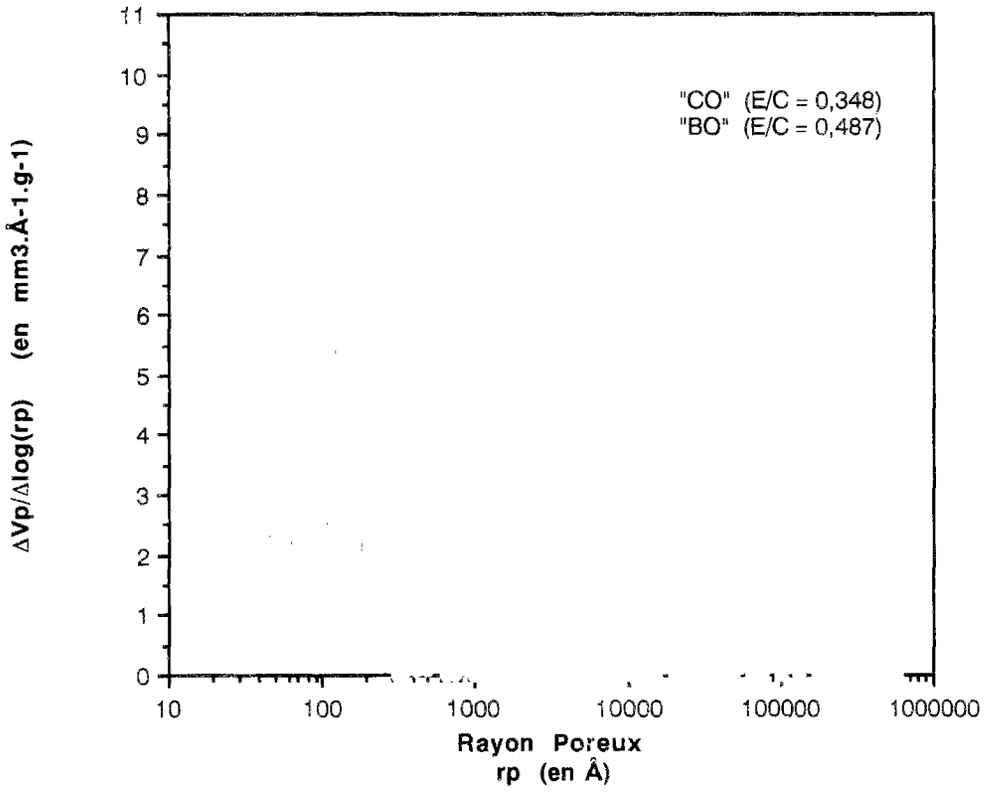


fig. 62 : Distributions poreuses obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour "BO" et "CO" âgés d'un an et demi.
Les valeurs sont exprimées par g de pcd sèche contenue dans le matériau.

Pour "BH", il n'y a pas de pic localisé à 100-200 Å, nous observons plutôt, de même que pour "CH", un pic très décalé vers les faibles rayons.

Les matériaux T.H.P. ("CH" et "BH"), grâce à un système ciment/fs/fluidifiant efficace et à un faible rapport E/C, présentent donc à la fois une porosité volumique totale réduite et une dimension caractéristique de leurs pores plus faible. C'est ce qui est à l'origine de leurs propriétés exceptionnelles.

VI.1.5 - Interprétation

Il s'agit maintenant de pouvoir interpréter les pics observés sur les distributions poreuses de nos matériaux.

VI.1.5.1 - Identification des modes poreux

Examinons à cet effet, les spectres poreux obtenus sur des pâtes de ciment avec le même porosimètre à mercure, au L.C.P.C., dans le cadre des travaux de thèse de HUA.

Regardons tout d'abord les résultats obtenus en fonction de l'âge, pour une pâte de rapport E/C = 0,42 (f2), (cf. fig. 63).

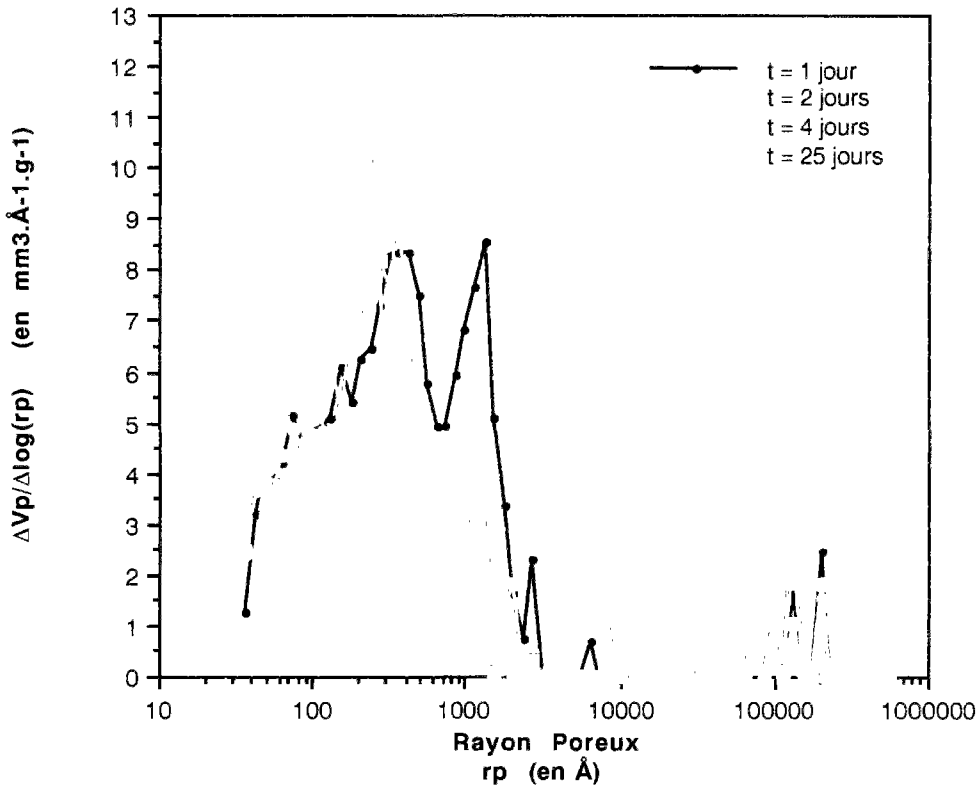


fig. 63 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour une pâte de ciment CPA 55 et de rapport E/C = 0,42 (f2).

A la première échéance (t = 1 jour), il y a présence de deux pics. Puis, au fur et à mesure de l'hydratation, il y a diminution de la porosité correspondant au pic situé dans la zone des 1000 Å, jusqu'à disparition de ce pic, au bénéfice du pic de plus petit rayon dont le volume poreux correspondant augmente. La taille caractéristique des pores correspondant à ce deuxième pic diminue avec l'âge jusqu'à une taille limite située aux environs de 200 Å.
Après 28 jours, on a une stabilisation voire même une diminution de la porosité relative à ce pic.

Considérons maintenant l'évolution de la distribution poreuse en fonction de l'âge du matériau, cette fois pour une pâte de rapport E/C = 0,27 (f1), (cf. fig. 64).

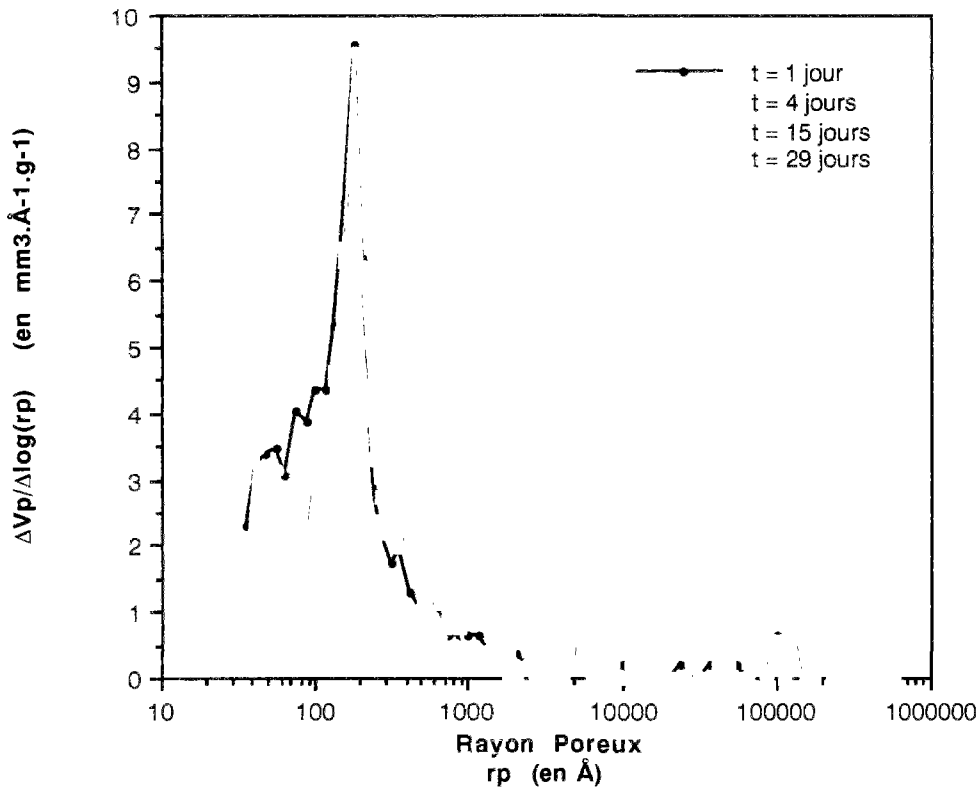


fig. 64 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour une pâte de ciment CPA 55 et de rapport E/C = 0,27 (f1).

Ici, même à la toute première échéance (t = 1 jour), nous ne visualisons qu'un pic dont la taille caractéristique est située dès le départ aux environs de 200 Å.
Ceci signifie que le rapport E/C était suffisamment faible pour que les espaces inter-grains initiaux aient très peu à se remplir d'hydrates pour que l'on atteigne la taille limite de pores d'environ 200 Å (déjà atteinte à l'échéance t = 1 jour).
Avec l'âge, la porosité relative à ce pic diminue.
Nous remarquons toujours, en limite de résolution, l'amorce de pic dans la zone des faibles rayons de pores.

La comparaison des spectres poreux obtenus à 28 jours pour les deux formulations, à E/C = 0,42 et à E/C = 0,27, montre que les pics obtenus dans les deux cas coïncident bien à environ 200 Å (cf. fig. 65), la pâte de rapport E/C = 0,27 ayant toutefois un volume poreux plus faible que la pâte de rapport E/C = 0,42.

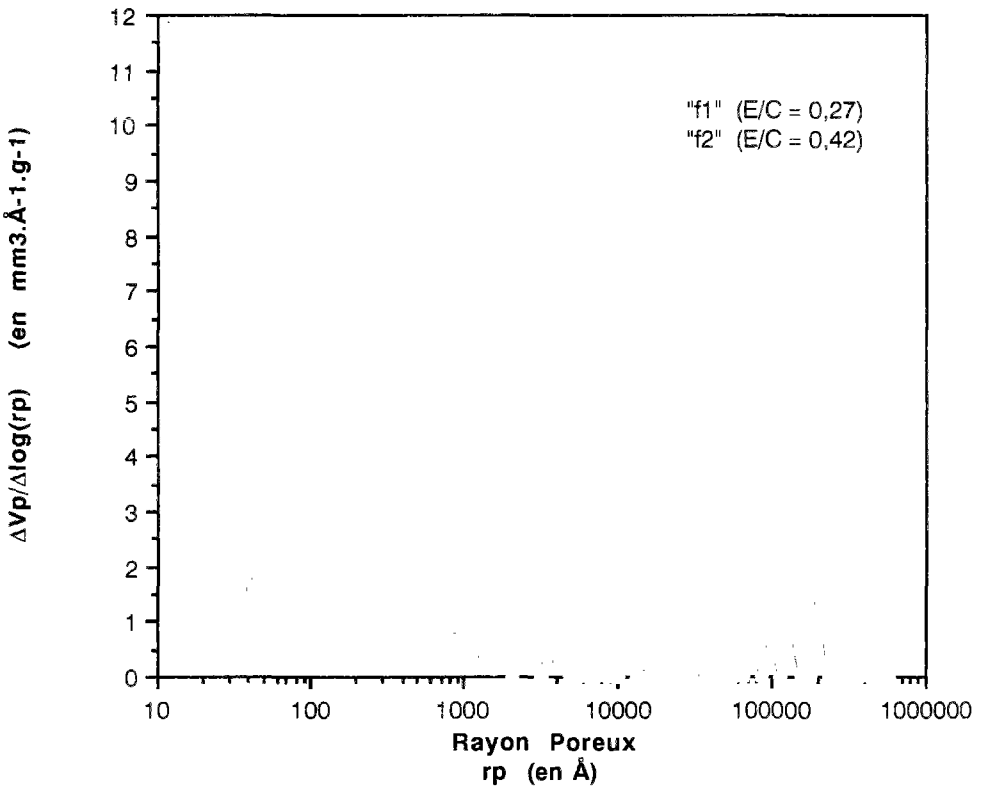


fig. 65 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C. pour deux pâtes de ciment CPA 55, de rapport E/C = 0,27 (f1) et E/C = 0,42 (f2), âgées de 28 jours.

Il est important de savoir que dans la littérature, il n'y a pas vraiment de consensus quant à la distinction entre les différentes catégories de pores, en particulier pour les pores relatifs aux C-S-H.
Aussi, allons nous essayer d'établir une classification pertinente des différents pores présents dans la pcd à partir des résultats que nous obtiendrons par différentes méthodes et à l'aide des données de la littérature. Nous ne prétendons pas donner des critères de taille absolus, mais tout simplement un schéma cohérent dans toute la gamme des tailles, utilisable pour l'interprétation des interactions eau/solide et pour l'étude comparative des différents matériaux.

D'après les résultats obtenus par porosimétrie au mercure, nous pouvons d'ores et déjà mettre en évidence, dans le spectre poreux d'une pc ou d'un béton, deux classes de pores :

• Premier mode poreux (pic à $r_p \approx 1000$ Å, pour les pâtes et à l'âge où nous l'avons observé, et en concordance avec les résultats de la littérature, [68]).

Il correspond à l'espace poral situé initialement entre les grains de ciment anhydre. Il est dû à la présence de la phase liquide (eau de gâchage) qui occupe l'espace entre les grains de ciment.

Le volume et la taille caractéristique de ces pores diminuent pendant l'hydratation avec le développement des hydrates qui remplissent progressivement une part de l'espace préalablement occupé par l'eau.
Nous pouvons donc considérer qu'avec l'hydratation, ce mode poreux donne naissance à un second mode poreux, correspondant à des vides plus petits, situés entre les amas d'hydrates.
Suivant le rapport E/C du matériau, le premier mode disparaît plus ou moins vite au cours de l'hydratation au bénéfice du second. Ainsi, pour une formulation à E/C élevé, il subsiste, même après plusieurs mois d'hydratation un reliquat de ce premier mode poreux, tandis qu'avec des formulations à faible E/C, dès le premier jour d'hydratation, on atteint la taille caractéristique du second mode. On ne visualise donc pas, dans ce dernier cas, le premier mode poreux qui, dès le départ, est pratiquement confondu avec le second, vu la faible dimension des espaces inter-grains initiaux inhérente à la faiblesse du rapport E/C.

La disparition du pic du premier mode correspond vraisemblablement au passage à l'état discontinu du réseau de ces pores inter-grains (c'est à dire lorsque les connexions ne se font plus que par l'intermédiaire de pores d'une échelle plus petite). Ainsi, pour la pc à E/C = 0,42, la durée minimum de maturation pour rendre ce réseau discontinu est d'environ 4 jours (cf. fig. 63), ce qui est conforme aux résultats trouvés dans la littérature (PERRATON & al., [164]).
Pour la pc à E/C = 0,27, la durée minimum de maturation pour rompre la continuité est donc inférieure à un jour (cf. fig. 64).

Le premier mode poreux caractérise une porosité qui n'est pas intrinsèque au matériau, qui n'est pas relative aux hydrates formés.
Cette porosité n'est en effet présente qu'au début de l'hydratation et est très dépendante du rapport E/C.

La manière dont les espaces originellement remplis d'eau se comblent avec les hydrates dépend de la distribution des tailles des particules, du rapport E/C et de la disponibilité de l'eau pendant l'hydratation.

• Second mode poreux :

Il est représenté par un pic situé entre 100 et 200 Å pour les formulations ordinaires, indépendamment du rapport E/C.
Il peut être attribué à un espace poral lié à l'architecture des amas d'hydrates, correspondant au réseau poreux résiduel après formation des hydrates externes. Il s'agit donc de vides situés entre les amas d'hydrates.
La taille caractéristique de 100 - 200 Å obtenue est une caractéristique intrinsèque du matériau, de la structure des amas d'hydrates formés.
Ce rayon poreux obtenu est la dimension minimale des espaces inter-amas à partir de laquelle l'hydratation, plus exactement la formation de C-S-H externes à partir de la phase liquide, s'arrête. Cette limite spatiale correspond à une limite en termes de teneur en eau (ou d'Humidité Relative) à partir de laquelle une telle hydratation ne se poursuit plus.
La porosité relative à ce mode augmente avec l'hydratation tant que des C-S-H externes aux grains de ciment se forment, venant remplir les espaces inter-grains initiaux, et tant qu'il existe des zones où la taille limite n'a pas été encore atteinte.
Quand l'hydratation ne progresse plus qu'en formant des hydrates internes, on observe alors une transformation "in situ" des grains anhydres en C-S-H pseudomorphiques (cf. *résultats obtenus par microscopie*) avec augmentation de la porosité relative aux hydrates et éventuellement de la surface spécifique. Mais, vu qu'il n'y a pas de remplissage de volume poreux (donc de diminution de r_p), le pic situé à 100 - 200 Å ne se déplace pas et la porosité relative à ce mode n'augmente pas. Cette stabilisation obtenue dès l'âge d'un jour pour la pâte de rapport E/C = 0,27 est cohérente avec une hydratation très incomplète des grains de ciment et une faible quantité d'hydrates externes formés à terme, à cause d'une quantité initiale de phase liquide insuffisante.

Nous pouvons penser que la dimension caractéristique de ce mode est influencée par la distribution de tailles des grains initiaux (finesse du ciment, présence d'ultra-fines). Nous allons d'ailleurs étudier dans ce qui suit l'influence des fs sur la porosimétrie mesurée par injection de mercure.

VI.1.5.2 - Influence des fs

Considérons les résultats tirés d'une recherche menée au L.C.P.C. par PAILLERE & ROUSSEL, qui portait en particulier sur le remplacement d'une fraction de ciment par de la fs dans des mortiers préparés à partir de ciment CPA 55 HTS et de rapport E/C+S = 0,42.

Les distributions poreuses obtenues à 28 jours sur ces mortiers, conservés dans l'eau jusqu'au prétraitement relatif à la mesure, sont représentées, suivant le rapport S/C, dans la figure suivante :

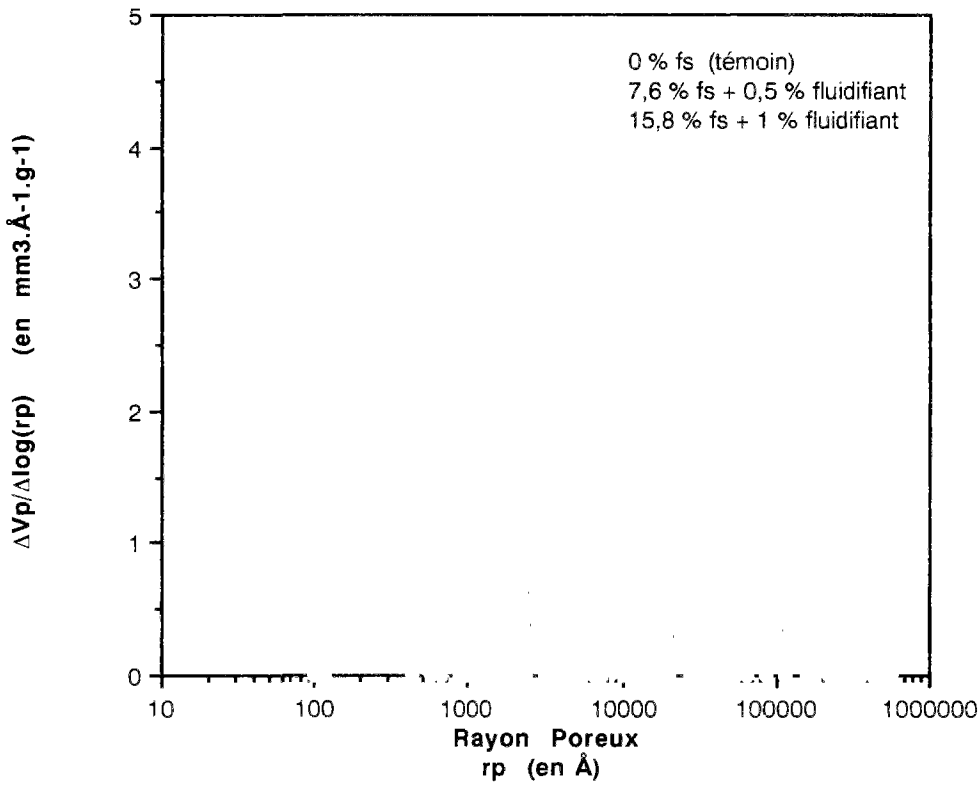


fig. 66 : Distributions des tailles de pores obtenues avec le porosimètre à mercure de la division B.C.O.A. du L.C.P.C., en fonction du rapport S/C, pour des mortiers à base de ciment CPA 55 HTS, de rapport E/(C+S) = 0,42 et âgés de 28 jours (conservation dans l'eau jusqu'à échéance).

Lorsque la quantité de fs ajoutée croît, c'est à dire lorsque le rapport S/C croît, nous constatons un décalage du pic visible, situé à 100 - 200 Å pour S/C = 0, vers des tailles plus petites.
Ceci met en évidence l'efficacité des très petites particules de fs dans leur rôle de filler. Celles-ci s'insèrent lors du gâchage entre les grains de ciment et viennent ainsi réduire

considérablement les espaces intergranulaires où se situe initialement la phase liquide et où devront se développer les hydrates externes.
Ensuite, la réaction pouzzolanique entre $Ca(OH)_2$ et fs "fabriquant" des C-S-H supplémentaires, la pâte se densifie et l'accès à la porosité est réduit. Le rayon caractéristique du réseau continu est alors de plus en plus faible et la porosité mesurée diminue.

VI.1.5.3 - Conclusions

Les résultats obtenus à partir des expériences de porosimétrie au mercure vont nous permettre d'interpréter de manière pertinente le comportement de nos matériaux.
En effet, la porosité volumique totale témoigne de la compacité de la microstructure et donc des performances mécaniques du matériau considéré, tandis que la dimension caractéristique des pores (donnée par le spectre poreux ou plus globalement par un calcul de rayon moyen) traduit la taille des pores d'un réseau connecté (dans la gamme de dimensions couverte par cette technique d'analyse) où sont susceptibles de s'effectuer les transferts de masse (eau liquide, vapeur d'eau, ions, CO_2). Or, c'est cette taille qui détermine les cinétiques des transferts et donc les processus physico-chimiques d'évolution du matériau, et en conséquence, la durabilité de l'ouvrage.

En particulier, nos résultats nous ont donc permis de mettre en évidence 2 modes poreux, dont l'un est une caractéristique intrinsèque de nos matériaux.

Toutefois, malgré la large gamme de pores couverte par cette technique, nous avons là une description incomplète de la structure poreuse, car les volumes poreux tels que $r_p < 40$ Å ne sont pas mesurés (les micropores et une partie des mésopores sont inaccessibles par cette technique). Or, vu les faibles porosités mesurées par porosimétrie au mercure dans certains cas, nous pouvons penser que cette porosité non accessible n'est pas négligeable.
De ce fait, cette méthode semble mal adaptée à certains types d'étude comme par exemple, l'évaluation des quantités de C-S-H formées au cours de l'hydratation. En effet, nous avons constaté expérimentalement que la porosité volumique totale mesurée par cette méthode diminuait avec l'âge (ou le degré d'hydratation), ceci étant confirmé par la littérature, [160], alors que des hydrates, qui sont des produits poreux, se forment.
Il en est de même pour l'étude comparative des matériaux T.H.P., dont les volumes poreux sont largement sous-estimés par porosimétrie au mercure par rapport à la quantité de C-S-H formée, et sont souvent même à la limite de détection.

Nous allons tenter de compléter l'analyse de la texture de nos pcd et de nos bétons à l'aide d'une autre technique : la sorption d'azote.

VI.2 - Mesure de la mésoporosité et de la surface spécifique par sorption d'azote

VI.2.1 - Surface spécifique "B.E.T."

La surface spécifique de nos matériaux a été déterminée à partir de mesures d'adsorption d'azote, en appliquant la méthode B.E.T. (cf. Première Partie, Quatrième Partie, Chap. I et Cinquième Partie, Chap. III).
Les différents appareils utilisés pour ces mesures sont décrits en Quatrième Partie, Chap. I et en Annexe XI.
Les résultats obtenus, comparés avec ceux de porosimétrie au mercure, sont consignés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	S_S (en $m^2.g^{-1}$) B.E.T. (isotherme) *MICROMERITICS*	S_S (en $m^2.g^{-1}$) B.E.T. (3 points) L.C.P.C.	S_S (en $m^2.g^{-1}$) B.E.T. (1 point) L.E.R.M.	S_S (en $m^2.g^{-1}$) Poro Hg L.C.P.C.
1	**C**	72,22	68,23	-	14,30
2	**CO**	16,97	16,90	5,13	7,20
2	**CH**	1,14	1,65	0,70	0,70
1	**B**	-	2,42	-	3,27
2	**BO**	-	5,68	-	3,59
2	**BH**	-	1,65	-	1,06

tableau 24 : Résultats des mesures de surface spécifique effectuées sur nos matériaux, âgés d'un an et demi, par différentes méthodes.

Les mesures réalisées avec les appareils du L.C.P.C. (surface déterminée à partir de 3 points de l'isotherme) et *MICROMERITICS* (permettant l'obtention de l'isotherme d'adsorption complète) sont tout à fait cohérentes et les valeurs sont bien supérieures à celles obtenues par porosimétrie au mercure. L'adsorption d'azote permet donc d'accéder à des pores de plus petites dimensions. Par contre, les résultats obtenus avec l'appareil du L.E.R.M. (valeurs bien plus faibles) mettent en évidence l'inadéquation de la méthode "1 point" pour la détermination de la surface spécifique des pcd et des bétons.

En ce qui concerne les pcd, "C" qui est la mieux hydratée, présente effectivement la surface spécifique la plus élevée, conformément au caractère révélateur de l'état de division de la matière (état divisé dû au gel C-S-H formé) que représente ce paramètre.
De même, les valeurs obtenues sur "CO" et "CH" semblent de ce point de vue classées dans le bon ordre.
Ces mesures d'adsorption d'azote, exploitées par la méthode B.E.T., conduisent donc à des surfaces spécifiques qui diminuent avec le rapport E/C.

Cependant, les surfaces mesurées sur ces pcd semblent trop faibles, illustrant là une difficulté évidente d'accès au réseau poreux qui va en augmentant avec la diminution de porosité du matériau.
En effet, d'après les résultats bibliographiques de sorption de vapeur d'eau (B.E.T.), la surface spécifique d'une pcd complètement hydratée est comprise entre 100 et 200 $m^2.g^{-1}$ (POWERS & BROWNYARD en 1946 [166] et [21], [22], [25], [53]). Des valeurs encore plus élevées ont été trouvées par S.A.X.S. par exemple par WINSLOW & al., [53] ou VÖLK & al., [81].
Les surfaces que nous avons mesurées par adsorption d'azote sur les matériaux T.H.P. sont très faibles et proches de la limite de détection des appareils (il en résulte d'ailleurs des dispersions importantes sur les valeurs obtenues). Une telle différence entre les résultats obtenus sur "CO" et ceux de "CH" ne semblent pas justifiés d'un point de vue quantité de C-S-H formés.
Toutefois, nos résultats sont cohérents avec la bibliographie. De nombreux auteurs mesurent en effet avec l'azote des surfaces inférieures à celles obtenues dans le cas de l'eau et qui diminuent avec le rapport E/C, [53], [137]. Par exemple, VERBECK & al. donnent S_S = 3,5 $m^2.g^{-1}$ pour une pâte de C_3S de plus d'un an et de rapport 0,2, ils annoncent de plus que la mesure de cette surface tend vers 0 quand E/C descend au-dessous de 0,2, [21].
En outre, les résultats d'expériences d'adsorption d'azote que l'on peut trouver dans la littérature conduisent à des surfaces spécifiques (déterminées par la méthode B.E.T.) qui augmentent, passent par un maximum puis diminuent, parfois de manière irrégulière, avec l'hydratation.
Or, il semble étonnant que *Ss* diminue alors que l'hydratation est le développement de produits finement divisés (gel C-S-H) et qu'elle doit normalement conduire à l'augmentation de l'état de division du matériau donc à un développement de surface spécifique.

Les résultats que l'on obtient avec cette technique présentent donc eux aussi des incohérences.

Les résultats obtenus sur les bétons sont très difficilement interprétables, car nous ne savons pas dans quelle mesure les échantillons de petite taille nécessités par les appareillages expérimentaux sont représentatifs du matériau dans son ensemble.

Les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote seront comparées aux valeurs obtenues par adsorption d'eau (cf. Chap. III).

VI.2.2 - Distribution poreuse des pcd

Lorsque l'appareil dont on dispose permet l'obtention des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote complètes, il est alors possible de calculer les distributions poreuses des matériaux en appliquant la méthode B.J.H. (décrite au Chap. III, dans le cas de la sorption de vapeur d'eau).
Nous avons ainsi déterminé les distributions poreuses de nos pcd, à partir de l'isotherme de désorption d'azote, à T = 77 K, obtenue avec l'appareil automatique *MICROMERITICS*.
Nous avons choisi de travailler uniquement sur les pcd, car les échantillons de petite taille nécessités par cette technique ne seraient pas représentatifs du matériau dans son ensemble dans le cas des bétons.

Les distributions poreuses des pcd obtenues alors sont présentées dans la figure suivante :

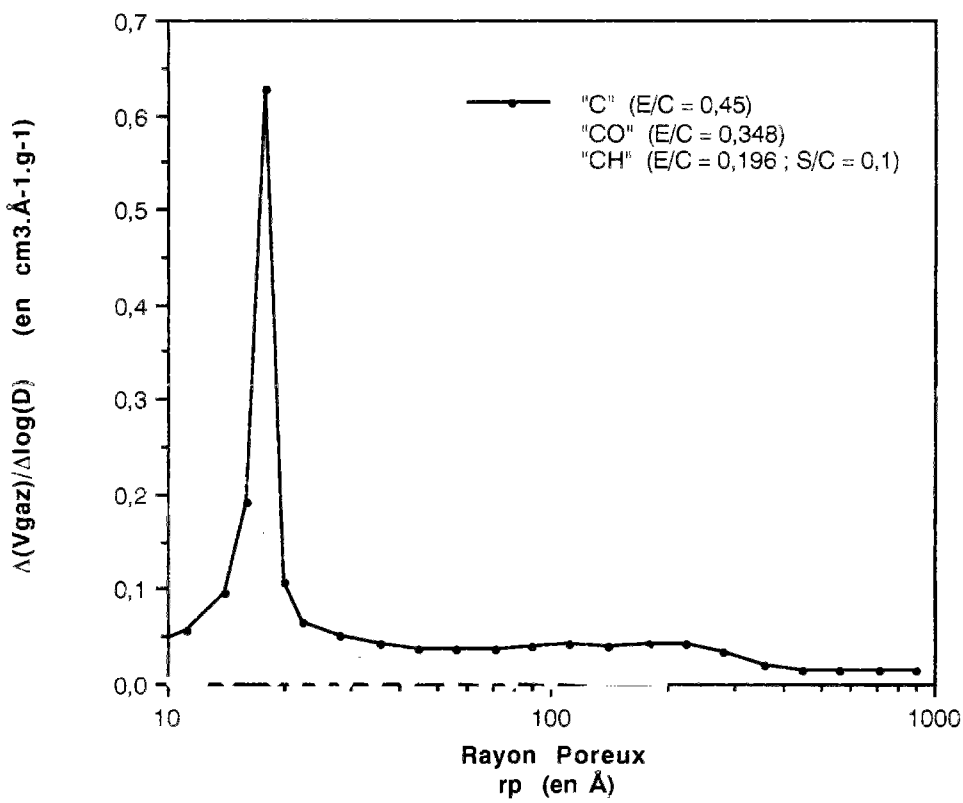


fig. 67 : Distributions poreuses obtenues par application de la méthode B.J.H. à l'isotherme de désorption d'azote (T = 77 K, appareil automatique *MICROMERITICS*), pour nos trois pcd âgées d'un an et demi.

L'adsorption gazeuse présente visiblement l'avantage principal par rapport à la porosimétrie au mercure d'une plus grande capacité d'exploration des pores fins.
Ces mesures de sorption d'azote nous permettent donc d'ores et déjà de compléter la description porométrique de nos matériaux, en mettant en évidence, sur les distributions poreuses de nos pcd, un pic donc le maximum se situe aux environs de $r_p = 17$ Å. Plus précisément, le rayon poreux moyen correspondant au maximum est donné, pour chaque formulation de pcd, dans le tableau suivant :

Série	Formulation	r_p pic (en Å)
1	**C**	17,85
2	**CO**	17,20
2	**CH**	16,50

tableau 25 : Rayon poreux (r_p) correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse de nos pcd obtenue par application de la méthode B.J.H. à l'isotherme de désorption d'azote (T = 77 K, appareil automatique *MICROMERITICS*).

Nous obtenons donc une valeur de rayon poreux correspondant au pic, identique, quelque soit la formulation. Elle représente donc une caractéristique intrinsèque des hydrates C-S-H formés.
Cependant, l'amplitude du pic obtenu est ici fonction du rapport E/C+S de la pcd. En particulier, le pic de "C" est plus de dix fois plus grand que celui de "CH". Ceci semble peu refléter la réalité, vu que la gamme de porosité mise en évidence ici est sans nul doute relative aux hydrates C-S-H, et que ces derniers sont tout de même en quantité importante dans "CH" de par la réaction pouzzolanique.
Nous sommes donc manifestement là aussi en présence d'un problème d'accessibilité de l'azote au réseau poreux qui influence les résultats (lié à la méthode elle-même ou bien résultant du type de prétraitement appliqué).

VI.3 - Evaluation de ces méthodes (classiques) d'investigation de la structure poreuse

Les méthodes classiques d'investigation de la texture (intrusion de mercure, sorption d'azote) apparaissent donc, suivant les cas, incomplètes ou mal adaptées pour appréhender les caractéristiques exactes du réseau poreux de matériaux tels que les pcd ou les bétons durcis.

Les difficultés d'accès à la porosité fine des hydrates (gel C-S-H) sont essentiellement responsables des insuffisances de ces méthodes.
De surcroît, la nécessité de sécher et de dégazer les échantillons, préalablement à la mesure, rend l'interprétation des résultats obtenus par les méthodes classiques particulièrement difficile (cf. Quatrième Partie, Chap. I).

Face à ces lacunes, les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau vont nous permettre d'étudier nos matériaux de manière plus pertinente et en particulier de compléter leur description texturale. L'analyse de ces isothermes fait l'objet du chapitre suivant, la caractérisation texturale étant notamment traitée au § IV.

Références Bibliographiques du Chapitre II :

[4], [21], [22], [25], [53], [67], [68], [74], [81], [137], [158], [160], [164], [166], [169], [171].

CHAPITRE III

Analyse des Isothermes de Désorption et d'Adsorption de Vapeur d'Eau

Caractérisation Texturale et Hydrique des Matériaux Durcis

I - INTRODUCTION

L'isotherme de désorption/adsorption de vapeur d'eau obtenue expérimentalement sur une pcd ou un béton durci, peut être qualifiée de véritable carte d'identité "hygro-structurale" du matériau.

En effet, l'analyse d'une telle courbe permet la détermination, non seulement des caractéristiques texturales sur tout le domaine mésoporeux (inaccessible par d'autres techniques telles que, par exemple, la porosimétrie au mercure), mais aussi des caractéristiques hydriques (telles que la teneur en eau à une H.R. donnée, l'épaisseur du film d'eau adsorbé, ...). Elle permet en même temps la quantification de l'interaction eau/solide (surface interne des pores accessible aux molécules d'eau, état d'énergie de l'eau des pores, ...).

Cette courbe donne ainsi accès à des paramètres pertinents, susceptibles d'être reliés au comportement mécanique, aux déformations différées ou à la durabilité du béton des ouvrages.

II - INFLUENCE DE LA CINETIQUE DE DESORPTION

Si l'on veut obtenir des isothermes de désorption de vapeur d'eau correctes, il est indispensable de tenir compte de la cinétique des processus. Il est donc nécessaire d'attendre des échéances importantes (au moins 5 mois, pour nos échantillons) pour obtenir les points d'équilibre qui constitueront l'isotherme de désorption réelle du matériau.

Dans le cas contraire, on introduit dans la courbe le paramètre "cinétique" qui fausse les résultats et qui ne permet plus de considérer l'isotherme comme une caractéristique intrinsèque du matériau.

La boucle d'hystérésis, qui apparaît entre l'isotherme de désorption et celle d'adsorption, contient alors dans ce dernier cas une composante "dynamique".
Il devient ainsi impossible de discerner cette composante "dynamique" de la composante "statique" donc réelle (points obtenus à l'équilibre hygrométrique) dans l'hystérésis observée.
Cette dernière n'est plus alors qu'une "pseudo-hystérésis", qui ne présente plus aucun caractère intrinsèque et qui n'apporte rien quant à la compréhension (et à la prévision) du comportement hydrique du matériau.

Pour illustrer ce problème, examinons les courbes de désorption de vapeur d'eau obtenues à différentes échéances sur les matériaux de la Série n° 2 (expériences 4000 BO, 4000 CO, 4000 CH et 4000 BH), (cf. fig. 68 à 74).

On en déduit qu'au cours de l'expérience 4000 BO, si l'on retient les valeurs des pertes relatives de masse obtenues à 1 mois au lieu de celles obtenues au bout de 6 mois, on commet une erreur relative de 22 %, pour H.R. = 53,5 %.
Cette erreur étant de 34 % (respectivement 2,6 %) pour les valeurs à 8 jours (respectivement 5 mois).

De même, au cours de l'expérience 4000 CO, si l'on retient les valeurs à 1 mois, au lieu de celles obtenues au bout de 5 mois, l'erreur relative que l'on commet est de 19 %, pour H.R. = 33 %.
Cette erreur étant de 40 % (respectivement 2,6 %) pour les valeurs à 8 jours (respectivement 4 mois).

Au cours de l'expérience 4000 CH, si l'on retient les valeurs à 1 mois, au lieu de 4 mois, on commet une erreur relative de 22 % pour H.R. = 33 %.
Cette erreur étant de 52,5 % (respectivement 5 %) pour les valeurs obtenues à 7 jours (respectivement 3 mois).

Enfin, au cours de l'expérience 4000 BH, si l'on retient les valeurs à 1 mois au lieu de 3 mois, l'erreur relative est de 19,5 % pour H.R. = 33 %.
Cette erreur étant de 48 % (respectivement 6,6 %) pour les valeurs à 7 jours (respectivement 2 mois).

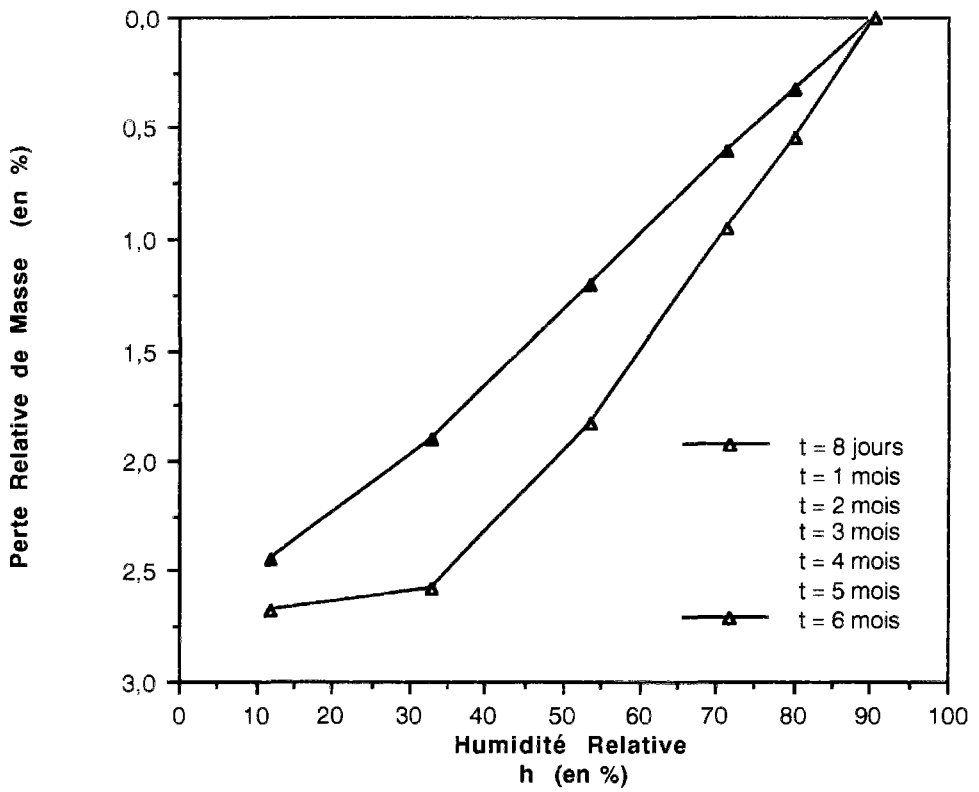


fig. 68 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience **4000 BO**.

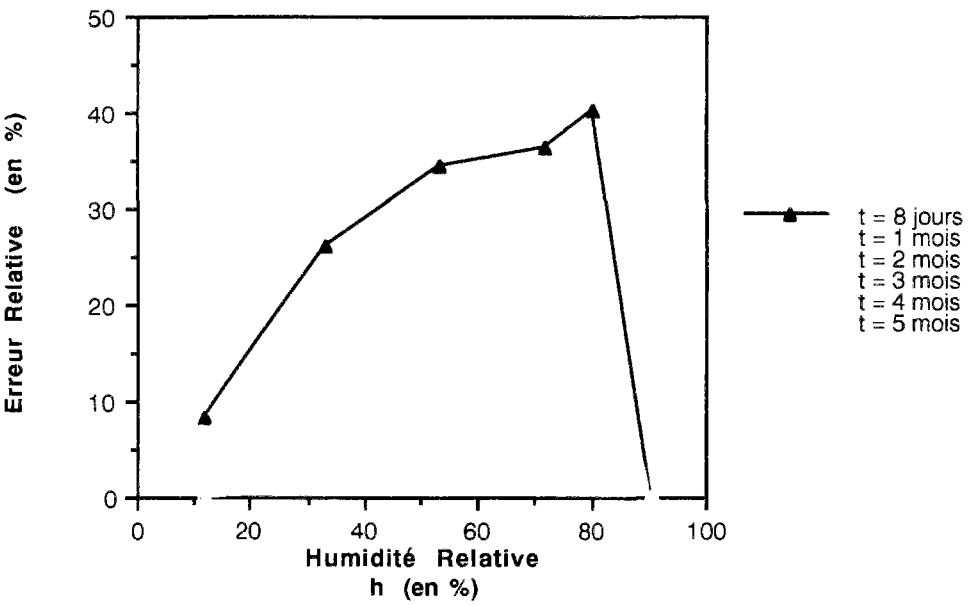


fig. 69 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience **4000 BO**.

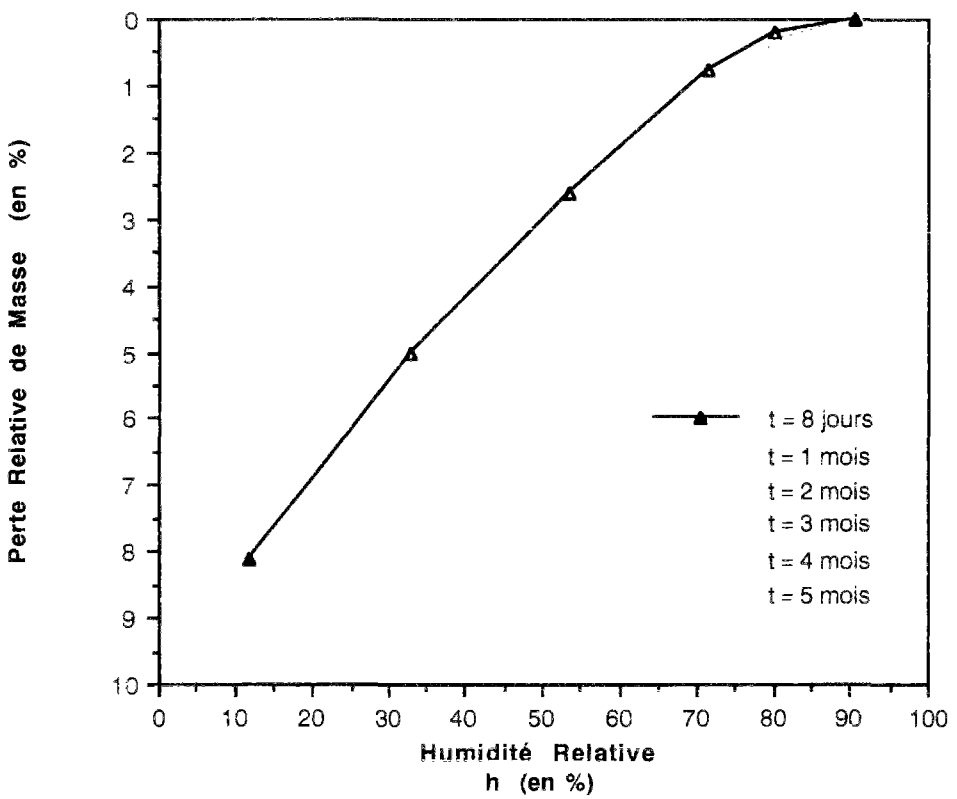


fig. 70 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience **4000 CO**.

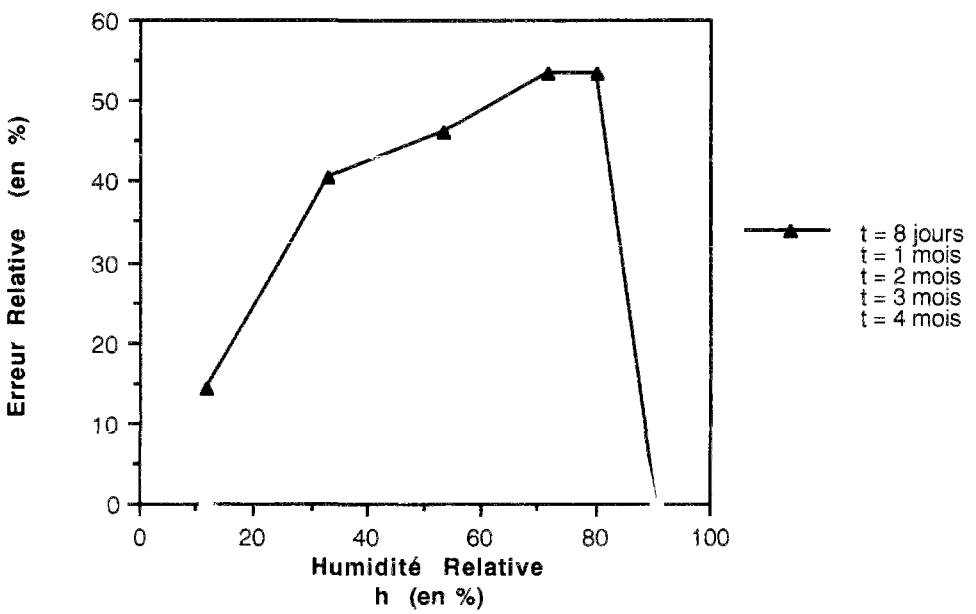


fig. 71 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience **4000 CO**.

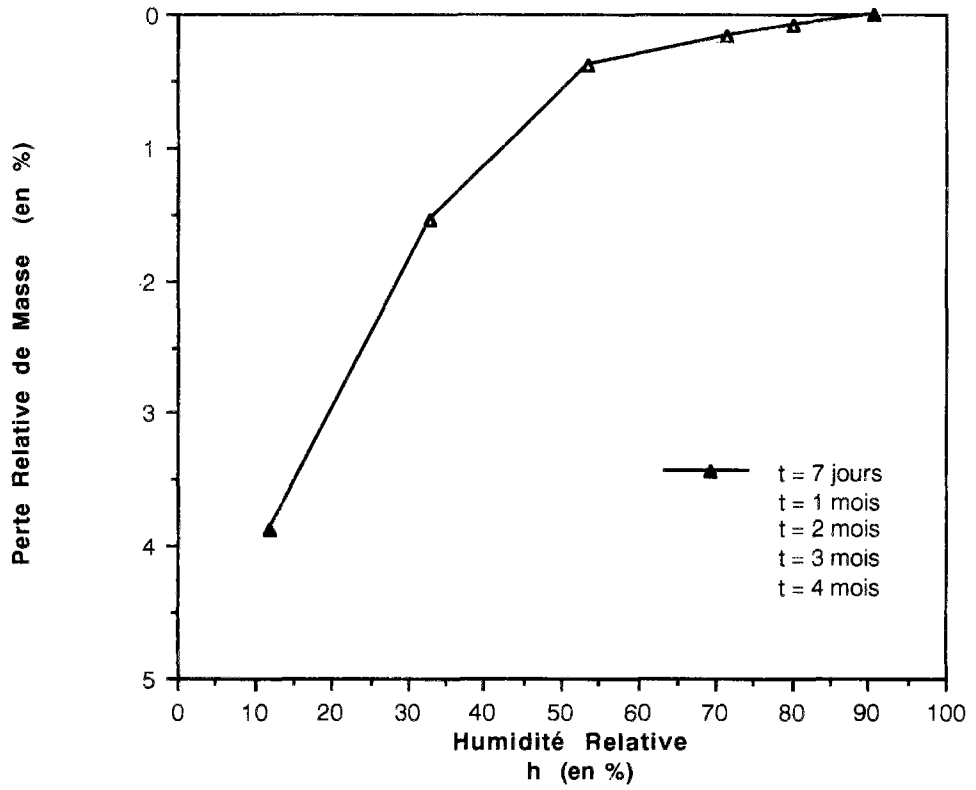


fig. 72 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience **4000 CH**.

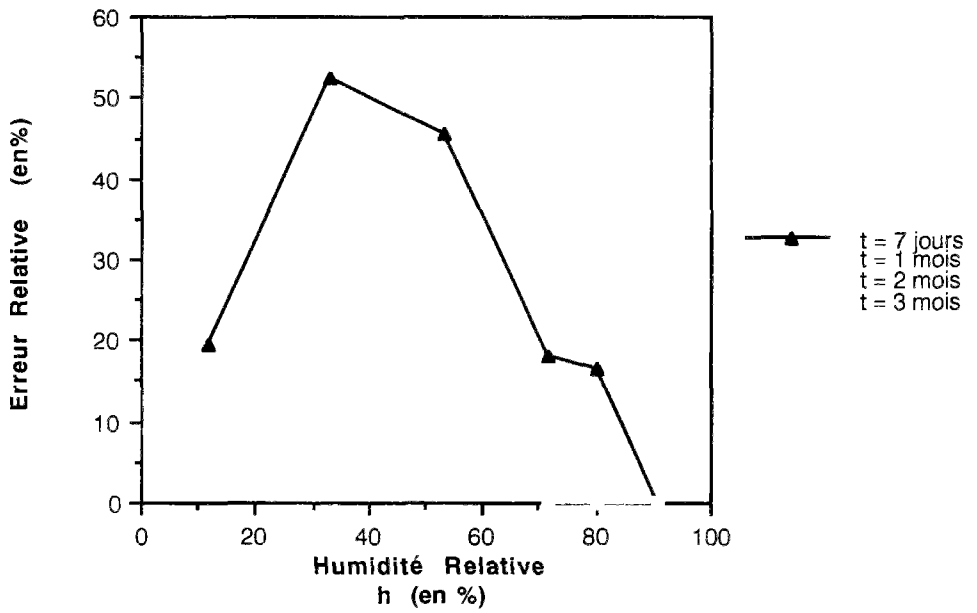


fig. 73 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience **4000 CH**.

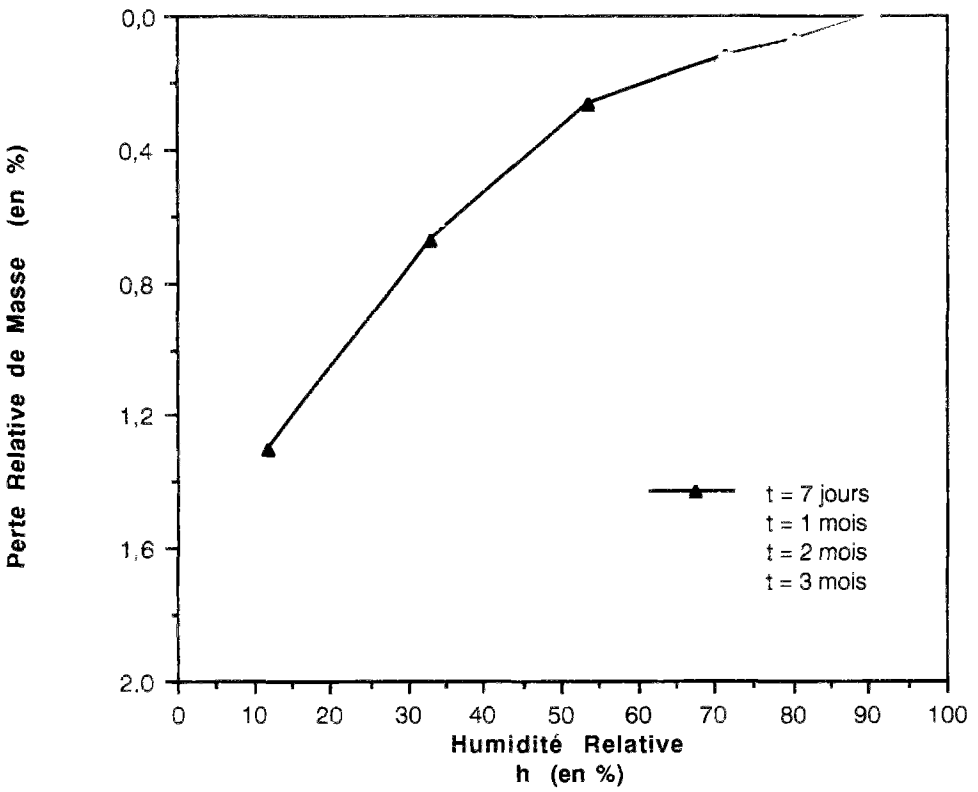


fig. 74 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, pour l'expérience **4000 BH**.

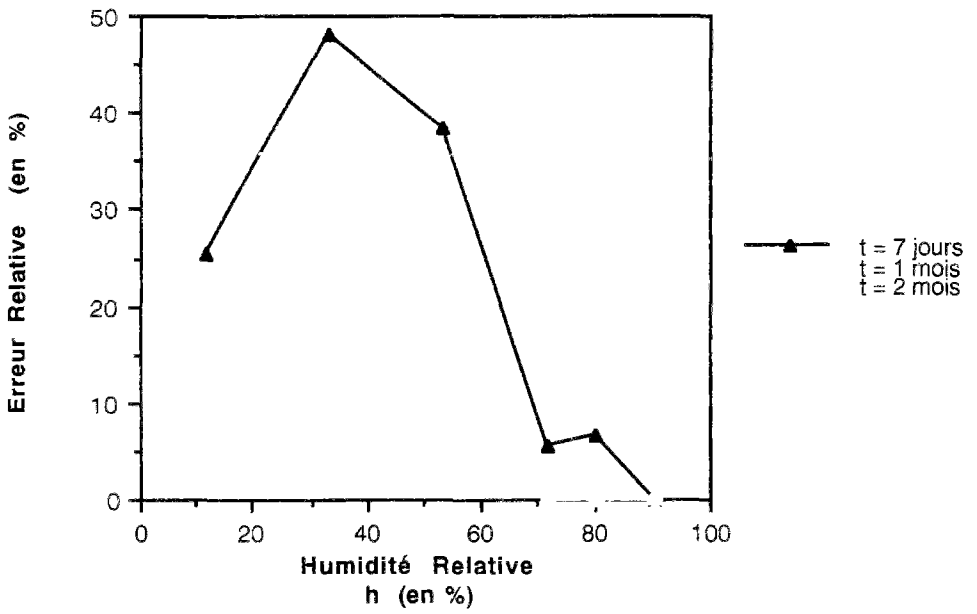


fig. 75 : Erreurs prévisibles, d'origine cinétique, sur les points de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau à partir de H.R. = 90,4 %, suivant la durée des paliers d'H.R., pour l'expérience **4000 BH**.

III - ANALYSE DES ISOTHERMES EXPÉRIMENTALES DE DÉSORPTION ET D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU OBTENUES SUR NOS MATÉRIAUX DURCIS

Comme nous l'avons déjà exposé dans le paragraphe consacré au principe de nos expériences de sorption de vapeur d'eau (cf. Quatrième Partie, Chap. II, § III), nous procédons d'abord en désorption, puis en adsorption, sur des matériaux âgés d'un an et demi au début de l'expérience.
La première désorption est effectuée à partir de H.R. = 100 % pour les disques et à partir de H.R. = 90,4 % pour les broyats.

Il est toutefois important de noter que la première désorption n'est pas réalisée sur un matériau vierge parfaitement saturé. En effet, d'une part, avant l'essai, le matériau a déjà subi une dessiccation due à la réaction d'hydratation (autodessiccation), donc même si l'échantillon est initialement mis en équilibre à H.R. = 100 %, celui-ci aura déjà effectué un cycle hydrique. D'autre part, les manipulations nécessaires à la préparation et à la mise en place des échantillons engendrent aussi une dé-saturation du matériau et éventuellement des cycles supplémentaires.
Par conséquent, quelque soit le protocole choisi, au début de l'essai de première désorption, aux très hautes H.R. (au moins jusqu'à H.R. = 90,4 %), on ne peut pas considérer les points obtenus comme une caractéristique intrinsèque du matériau.

Les teneurs en eau retenues pour l'isotherme de désorption sont les valeurs minimales obtenues au cours de la désorption, lorsque les variations de masse sont devenues extrêmement faibles ($\Delta m < 1$ mg pendant 3 semaines, pour des échantillons de masse $m > 8$ g), même si visiblement, l'équilibre n'était pas encore tout à fait atteint pour certaines H.R..

L'adsorption est toujours effectuée après une première désorption progressive (par paliers d'H.R.). Le point de départ de cette adsorption est choisi à différentes H.R. d'équilibre, afin d'effectuer des cycles de désorption/adsorption dans différents domaines hydriques (cycles complets ou partiels, permettant d'accéder aux caractéristiques de l'hystérésis). La plus basse humidité relative adoptée est H.R. ≈ 3 % (gel de silice vierge, à T = 23 °C).

Nous considérons donc qu'un échantillon de pcd ou de béton durci est "sec" lorsqu'il est en équilibre hygrométrique à H.R. ≈ 3 % et à T = 23 °C.
Nous obtenons ainsi l'état "sec" de référence adopté pour nos essais de sorption de vapeur d'eau (utilisé en particulier pour le calcul des teneurs en eau, mais aussi pour la détermination de tout paramètre textural à partir des résultats de ces expériences).

III.1 - Résultats généraux

Les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau obtenues expérimentalement au cours des expériences décrites dans le Chapitre II de la Quatrième Partie de ce mémoire, sont données, pour chacune de nos formulations, dans les figures 76 à 81.

Chaque point des courbes est la moyenne des valeurs obtenues sur au moins trois échantillons, afin d'éliminer l'erreur éventuelle non systématique due aux hétérogénéités du matériau. Toutefois, avec les broyats de pcd, les relevés étaient souvent parfaitement identiques entre les différents échantillons, ce qui met en évidence l'homogénéité du matériau et l'excellente reproductibilité de ce mode de préparation des échantillons.

Afin de comparer de façon judicieuse les résultats obtenus sur les six formulations, toutes les courbes sont tracées à la même échelle et les teneurs en eau massiques sont toutes exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie en équilibre à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau (cf. § III.3.1).

Les courbes sont tracées par interpolation de STINEMANN, par le logiciel utilisé, à partir des points expérimentaux.

Dans certains cas, le point expérimental apparaissant sur des figures à l'extrémité d'une (ou des) courbes(s) en cours de désorption ou d'adsorption est une valeur provisoire (bien que déjà très proche de l'équilibre), l'équilibre hygrométrique n'étant pas encore tout à fait réalisé au moment du tracé du graphique.

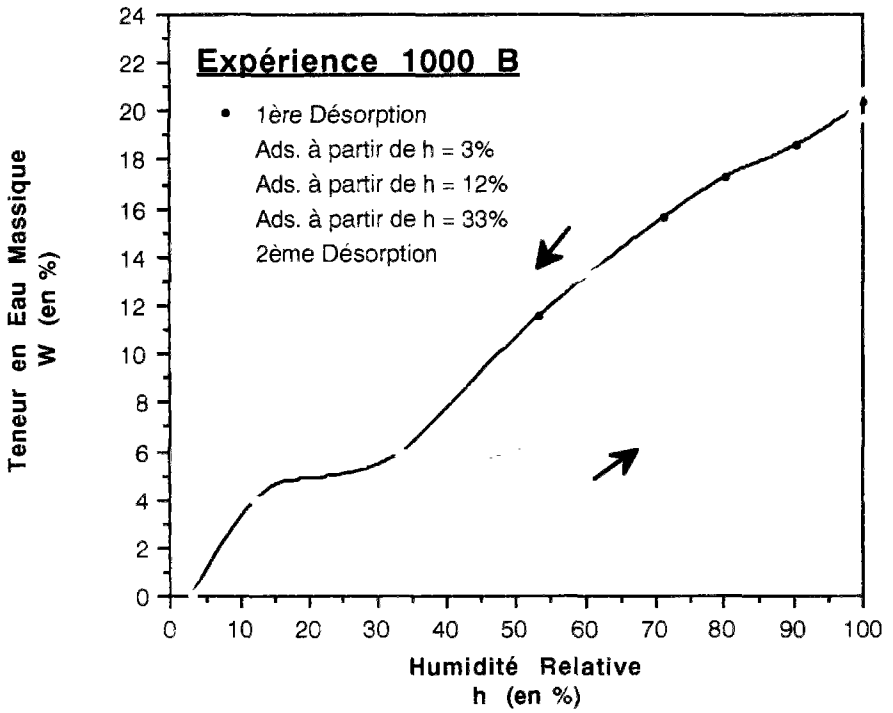


fig. 76 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **1000 B** (Série n° 1).
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau.

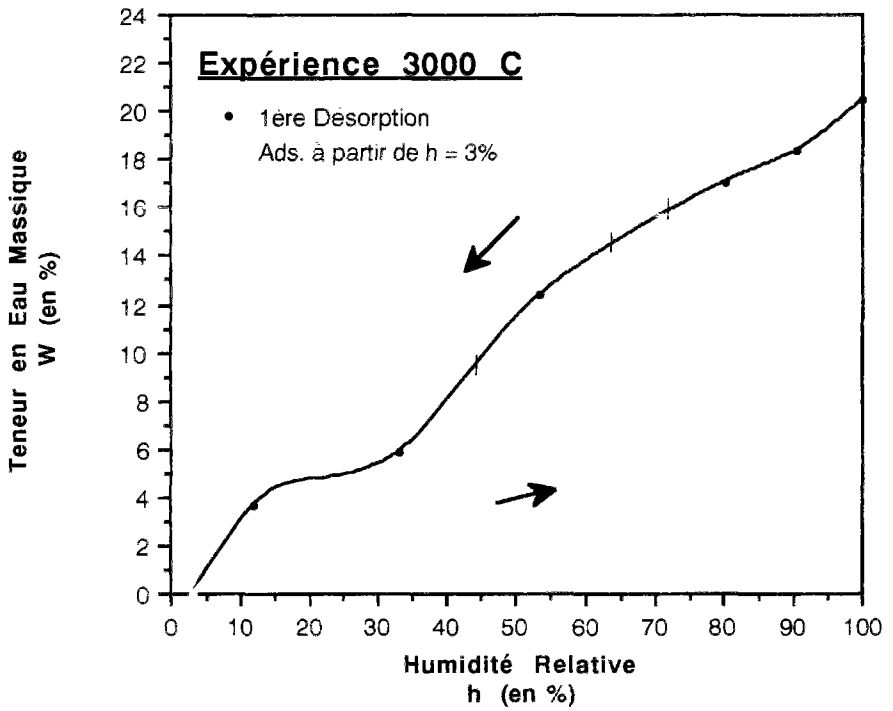


fig. 77 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **3000 C** (Série n° 1).

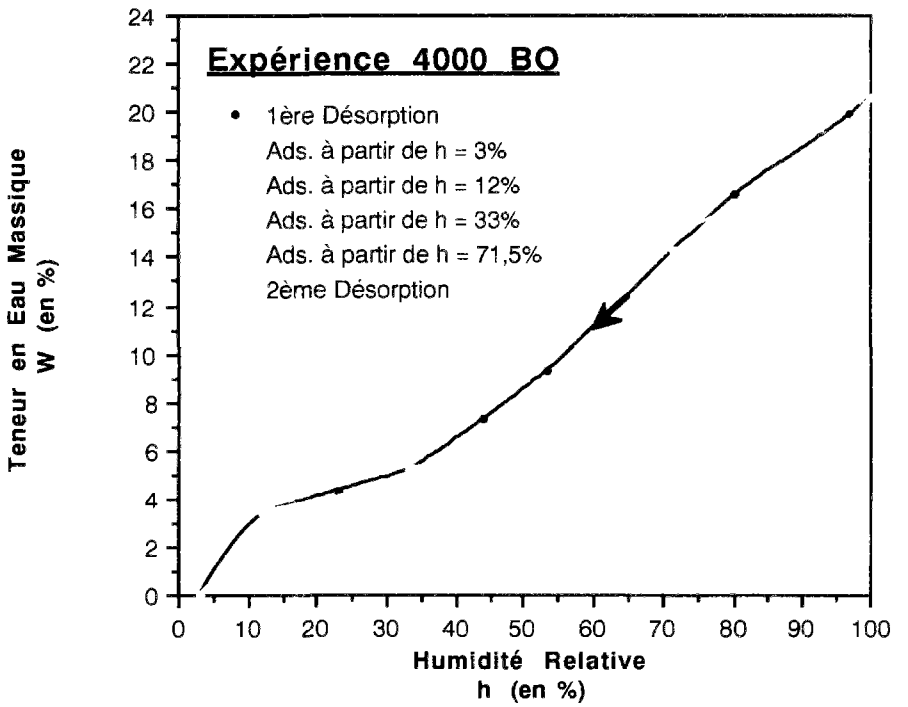


fig. 78 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 BO** (Série n° 2).
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau.

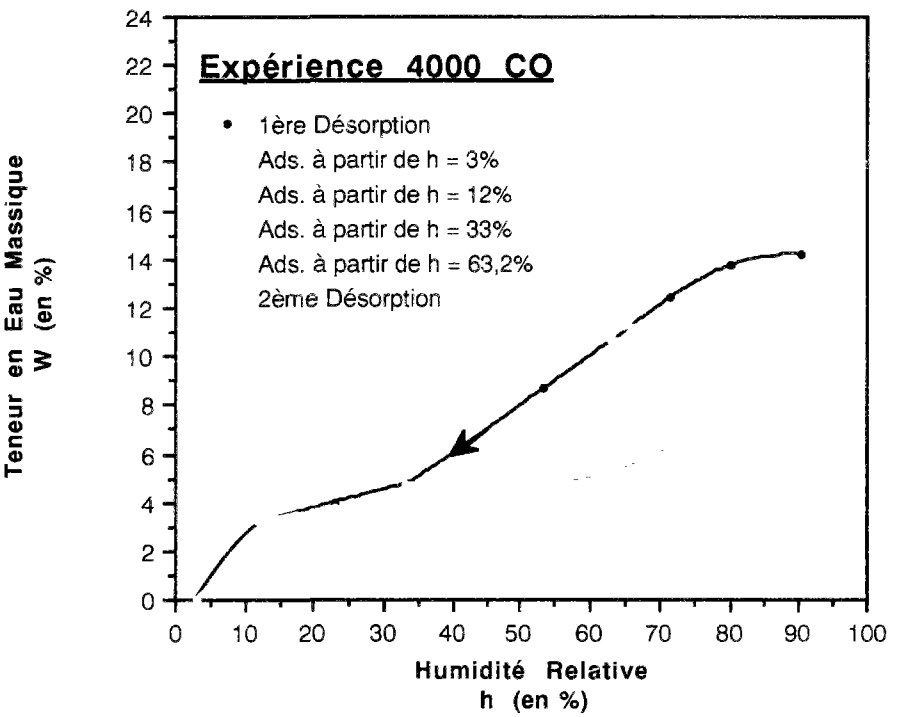


fig. 79 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 CO** (Série n° 2).

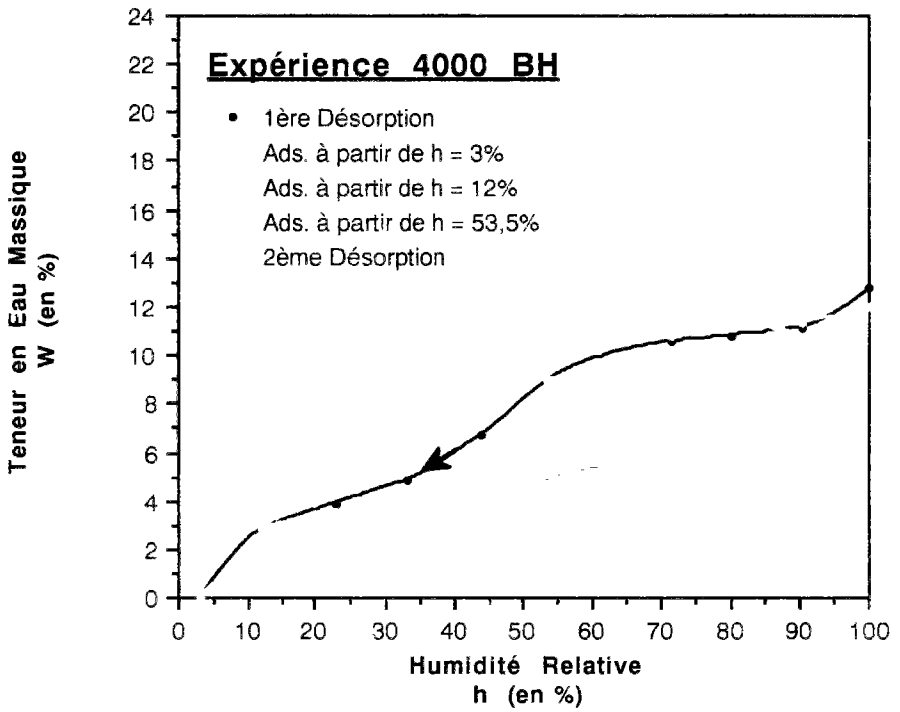


fig. 80 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 BH** (Série n° 2).

Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau.

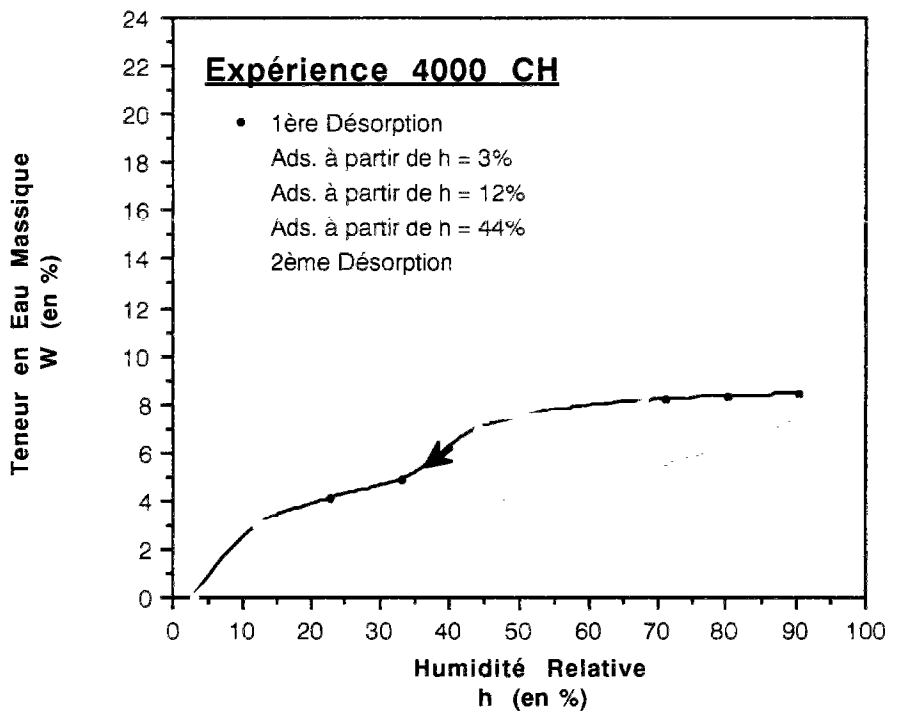


fig. 81 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 CH** (Série n° 2).

Quel que soit le cycle effectué, les différentes valeurs expérimentales rejoignent toujours la même courbe. De plus, après un cycle complet de désorption/adsorption, nous revenons toujours au point initial.
Ceci signifie qu'il n'y a pratiquement pas de processus irréversible qui se produit au cours de ces expériences.
En outre, nous vérifions par là, a posteriori, qu'il n'y a pas eu de vieillissement ou d'altération du matériau susceptible de modifier de façon notable les teneurs en eau mesurées.
Tout ceci confirme aussi la validité de nos mesures et leur représentativité vis à vis du matériau considéré.

III.2 - Type des isothermes expérimentales de désorption/adsorption

Plusieurs arguments nous conduisent à penser que les isothermes de désorption/adsorption de vapeur d'eau que nous avons obtenues sont de type IV dans la classification de l'I.U.P.A.C.. Il s'agit notamment de :

- la convexité des courbes dans la zone des faibles H.R.,
- les inflexions des courbes,
- l'existence d'une boucle d'hystérésis entre les branches de désorption et d'adsorption,
- la présence d'un "palier de saturation" dans la zone des très hautes H.R. (quantité adsorbée limitée par la taille des pores).

En fait, la zone de limitation de l'adsorption est restreinte au voisinage de H.R. = 100 %, elle peut même être restreinte, dans des cas limites, à un seul point (ce qui se produit avec nos matériaux T.H.P., sans doute du fait de la condensation dans des pores du type "grains de HADLEY" ou dans les nombreuses bulles d'air, qui sont des vides de taille très supérieure aux autres pores présents dans ces matériaux). Ainsi, sur des isothermes expérimentales obtenues avec des points de mesure très rapprochés, pour nos pcd, nous ne percevons pas non plus réellement de palier (cf. fig. 82). Ces dernières mesures ont été réalisées au C.T.M. (C.N.R.S.) de Marseille par R. DENOYEL, avec un appareil automatique permettant l'obtention d'un grand nombre de points sur un petit domaine d'H.R., après séchage et dégazage sous vide (10^{-4} torr) et à T = 40 °C (cf. *Description de l'appareil* en Annexe XI).
Cependant, pour toutes nos courbes expérimentales, après la première désorption, l'adsorption par paliers jusqu'à H.R. = 100 % permet le retour au point initial et l'obtention d'une valeur d'équilibre de la quantité adsorbée (lorsqu'il n'y a pas de condensation parasite due à une fluctuation de température). Ceci démontre qu'il y a effectivement limitation de l'adsorption, lorsque tous les pores sont remplis d'eau condensée, même si cette "saturation" du matériau n'est visible que sur le dernier point (c'est à dire qu'elle n'a lieu que pour H.R. ≈ 100 %).

L'existence de ce "palier" de saturation prouve que nos isothermes expérimentales sont bien de type IV, même si la faible étendue de celui-ci fait que la branche d'adsorption est identique, jusqu'à des valeurs élevées de H.R., à une isotherme de type II, caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux.

Cette similitude avec une isotherme de type II peut s'expliquer par le fait que nos matériaux ont une large distribution de tailles de pores. Ils contiennent des mésopores mais aussi des macropores. Or, la condensation capillaire n'a lieu dans les macropores qu'au voisinage de H.R. = 100 %. Donc, jusqu'à cette zone d'H.R., une partie importante du réseau poreux reste non remplie de liquide : l'augmentation d'H.R. provoque dans ces pores une augmentation de la quantité adsorbée qui équivaut statistiquement à une croissance de l'épaisseur d'un film d'eau adsorbé sur une surface non poreuse (cf. *Comparaison avec les "courbes t"*, au § IV.3.5). Ensuite, la condensation dans les macropores vient limiter l'adsorption, d'où l'apparition d'un "palier".

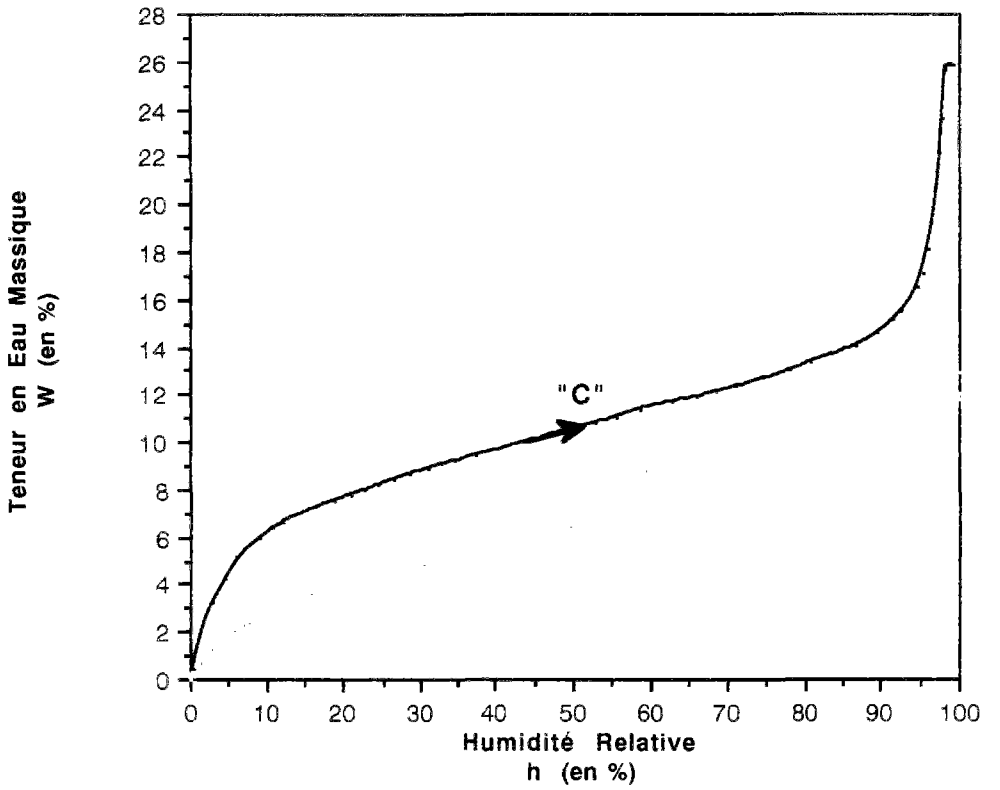


fig. 82 : Isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau obtenues, à T = 24 °C, au C.T.M. (C.N.R.S.) de Marseille, par des mesures automatiques en quasi continu, sur nos pcd âgées de 2 ans et demi, après dégazage sous vide.

Nous avons la possibilité de confirmer ces hypothèses en réalisant des expériences d'adsorption et de désorption d'azote. De tels essais ont été réalisés, à T = 77 K, sur nos pcd par des mesures automatiques sur un appareil *MICROMERITICS* (cf. *Description du procédé et de l'appareil*, dans la Quatrième Partie, Chap. I et en Annexe XI), après dégazage sous vide.
Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues alors sont rassemblées sur la figure 83.
Nous avons ainsi un faciès identique, que l'adsorbat soit l'azote ou l'eau, à savoir la présence d'une zone de limitation de l'adsorption très restreinte. Or, avec l'azote, il n'y a pas de phénomènes de condensation parasites au voisinage de H.R. = 100 %, ni de gonflement du matériau. Aussi, la faible étendue du "palier" ne peut-t-elle être attribuée qu'à la distribution des tailles de pores de l'adsorbant.
Le non retour de la branche de désorption sur celle d'adsorption, visible pour "CH", n'est pas caractéristique de cette seule formulation. En effet, ce phénomène existe aussi et est d'ordre de grandeur similaire (voire même supérieur) avec les autres pcd, sans toutefois être visible sur les graphiques du fait des échelles différentes nécessitées par des volumes poreux très différents suivant le matériau. Ce faible écart entre désorption et adsorption est sans doute dû à des problèmes de cinétique en désorption.

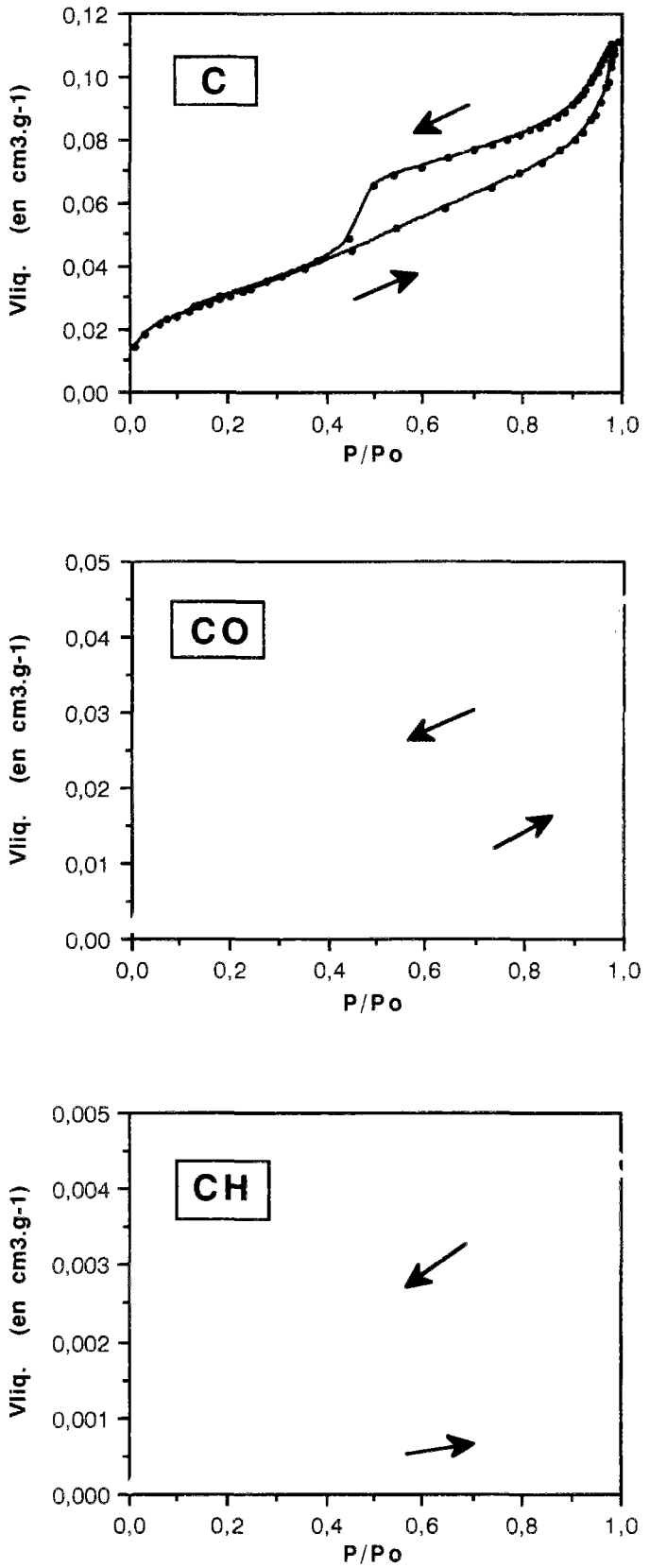


fig. 83 : Isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K, obtenues avec un appareil automatique *MICROMERITICS*, sur nos pcd âgées de 2 ans et demi, après dégazage sous vide.

III.3 - Influence des paramètres de formulation

Les propriétés hydriques, et en particulier les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, des pcd et des bétons durcis, dépendent des paramètres de formulation (nature et proportions des constituants) de ces matériaux.

Ainsi, si l'on parvenait à déterminer tous les paramètres qui interviennent et à connaître parfaitement leur influence, les isothermes pourraient devenir des propriétés prévisibles qu'il serait alors aisé d'introduire dans des modèles de comportement macroscopique du béton.

L'ensemble des isothermes de première désorption de vapeur d'eau obtenues pour les six formulations testées sont rassemblées dans la figure 84.

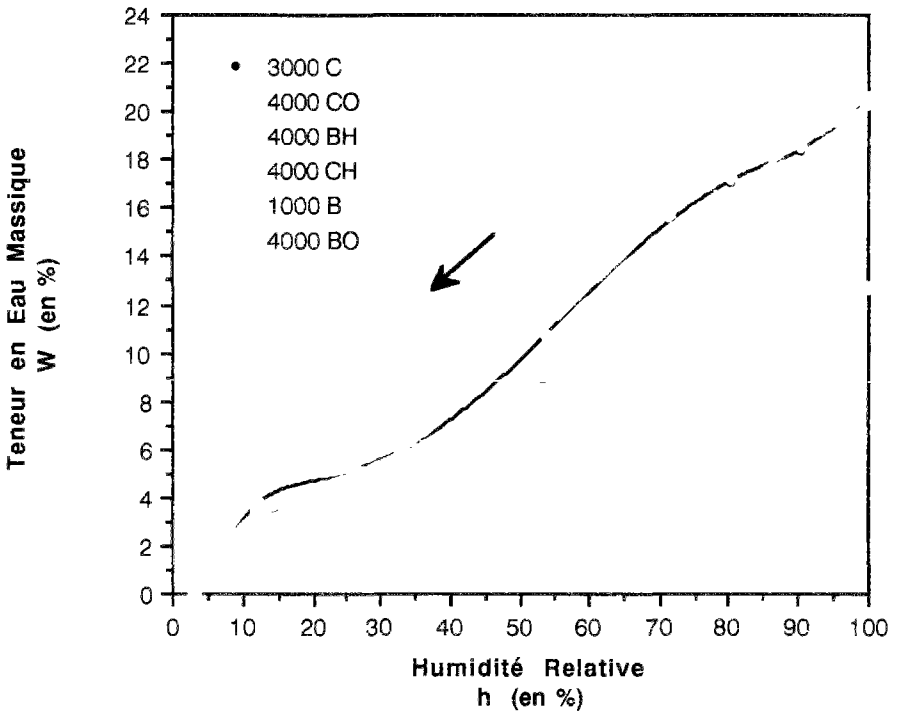


fig. 84 : Isothermes expérimentales de première désorption de vapeur d'eau obtenues dans le cadre des expériences **1000 B** et **3000 C** (Série n° 1), **4000 CO**, **4000 CH**, **4000 BO** et **4000 BH** (Série n° 2), sur des matériaux âgés d'un an et demi au départ de l'expérience.
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau.

L'ensemble des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau (à partir de H.R. ≈ 3 %) obtenues pour les six formulations testées sont rassemblées dans la figure 85.

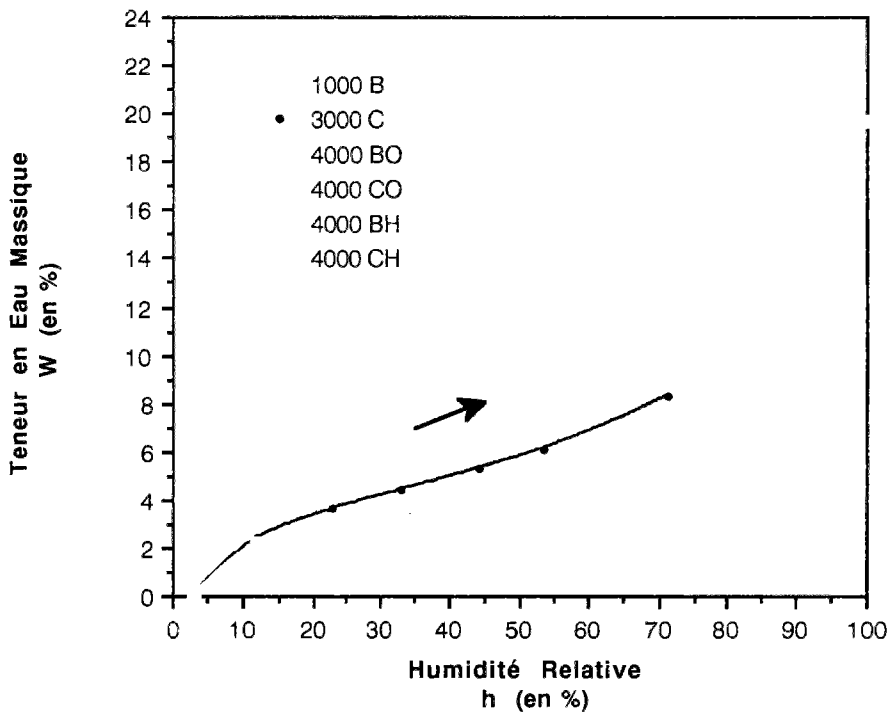


fig. 85 : Isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau (à partir de H.R. ≈ 3 %) obtenues dans le cadre des expériences **1000 B** et **3000 C** (Série n° 1), **4000 CO**, **4000 CH**, **4000 BO** et **4000 BH** (Série n° 2), sur des matériaux âgés d'un an et demi au départ de l'expérience.
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau.

III.3.1 - Comparaison pcd/béton

La porosité et la phase liquide d'un béton étant quasi exclusivement contenues dans la matrice pâte de ciment, le premier paramètre qui va intervenir sur l'isotherme est la teneur en pâte de ciment du matériau considéré.
Aussi, afin que les isothermes des pcd et des bétons soient directement comparables entre elles, avons-nous trouvé judicieux de tracer, pour toutes les formulations, les isothermes avec des teneurs en eau massiques calculées par rapport à la masse de pcd sèche (pcd en équilibre à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau (cf. § III.1).

Représentons sur un même graphique les isothermes expérimentales correspondant aux expériences 3000 C et 1000 B (cf. fig. 86).

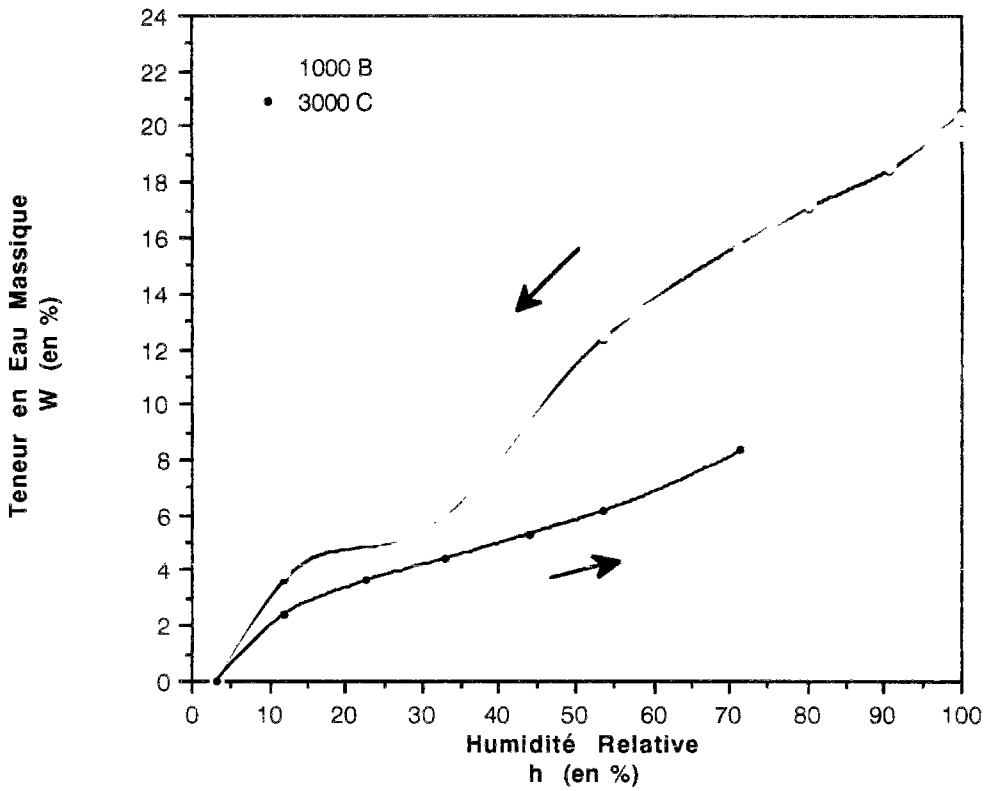


fig. 86 : Isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant aux expériences **1000 B** et **3000 C** (Série n° 1).
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈3 %) contenue dans le matériau.

Nous remarquons alors que les courbes sont manifestement confondues.
Or, les formulations "B" et "C" sont issues de la même Série n° 1 (ie même ciment) et ont même rapport E/C, mais sont respectivement celles d'un béton et celles d'une pâte de ciment.

Ceci signifie que l'on obtient des isothermes identiques dans le cas d'un béton et dans celui d'une pcd préparés à partir du même ciment et de même rapport E/C.
La présence de granulats dans une formulation n'a donc pas d'influence sur les propriétés de sorption de vapeur d'eau du matériau durci.
Ceci s'explique par le fait que l'échelle des pores dans lesquels ont lieu les processus de mise à l'équilibre hygrométrique est beaucoup plus petite que celle des granulats ou de celle des hétérogénéités de l'interface pâte/granulat. Ces processus ne dépendent que du réseau poreux propre à la masse de la matrice pâte de ciment.

III.3.2 - Influence du rapport E/C

Le rapport E/C joue un rôle très important sur les propriétés hydriques des matériaux durcis.
Quand ce rapport diminue, le réseau poreux devient plus fin et les isothermes de sorption s'en trouvent modifiées.
L'influence de ce paramètre est visible dans la zone des hautes H.R.. Les teneurs en eau d'équilibre (et donc les courbes) sont d'autant plus basses que le matériau est moins poreux, c'est à dire que le rapport E/C est faible.

En désorption (cf. fig. 84), les valeurs des teneurs en eau dépendent essentiellement de ce paramètre, pour H.R. ≥ 80,1 %. En effet, il existe une relation linéaire entre la teneur en eau d'équilibre obtenue en première désorption à H.R. = 80,1 %, pour chaque formulation, et son rapport E/C (à condition de prendre pour "BO", E/C ≈ 0,43, qui représente vraisemblablement le rapport E/C réel après ressuage, cf. fig. 87). A partir de H.R. = 71,5 %, le rapport E/C a encore une influence jusqu'à environ H.R. = 44 %, puisque les isothermes de désorption obtenues s'échelonnent de manière visible en fonction de ce rapport. Mais, dans cette zone, le rapport E/C n'est pas le seul paramètre qui intervienne puisque nous n'avons plus de relation linéaire entre la teneur en eau et ce rapport.
A partir de H.R. ≈ 44 % (ie $r_p \approx 20$ Å, cf. § IV), les isothermes de désorption coïncident pratiquement.

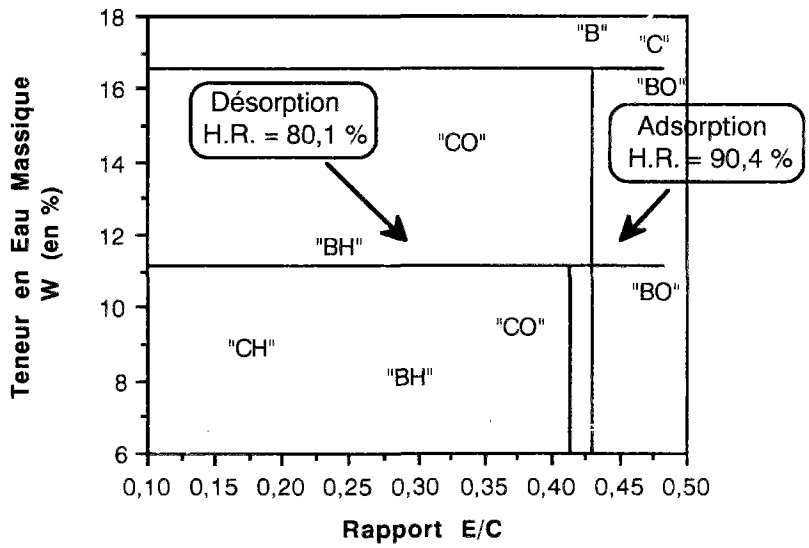


fig. 87 : Corrélation entre teneur en eau d'équilibre et rapport E/C, pour H.R. = 80,1 %, en première désorption et pour H.R. = 90,4 %, en adsorption (à partir de H.R. ≈ 3 %).
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau.

En adsorption (cf. fig. 85), l'influence du rapport E/C est beaucoup moins sensible.
Pour une série donnée (ie pour un ciment donné), quelle que soit la formulation du matériau, les isothermes d'adsorption obtenues coïncident d'abord pratiquement, puis restent très proches les unes des autres sur un grand domaine d'H.R., excepté au voisinage de la saturation.
C'est seulement à partir de H.R. = 90,4 %, que l'on a pratiquement une relation linéaire entre la teneur en eau d'équilibre et le rapport E/C (cf. fig. 87).
Jusqu'à cette zone, il n'y a vraisemblablement pas de remplissage de pores en volume. L'adsorption surfacique en couches multimoléculaires est prédominante. Les isothermes d'adsorption obtenues témoignent d'une configuration de la phase liquide équivalant statistiquement à un film adsorbé sur la surface solide. Il y a seulement remplissage des micropores. Il n'y aura remplissage en volume de l'ensemble des mésopores qu'au voisinage de la saturation.
Ceci sera mis en évidence au § IV.3.5, lorsque les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement sur nos matériaux seront comparées à la "courbe t" caractéristique d'un adsorbant non poreux.
La teneur en eau mesurée aux faibles H.R. reflète la surface spécifique du matériau poreux. C'est sous cette hypothèse que nous calculerons la surface spécifique de nos matériaux par la méthode B.E.T. pour H.R. ≤ 33 % (cf. § IV.2). La corrélation entre la teneur en eau d'équilibre à H.R. = 33 % et la surface spécifique calculée par la méthode B.E.T., d'après les isothermes

expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau (à partir de H.R. ≈ 3 %), est illustrée dans la figure suivante.

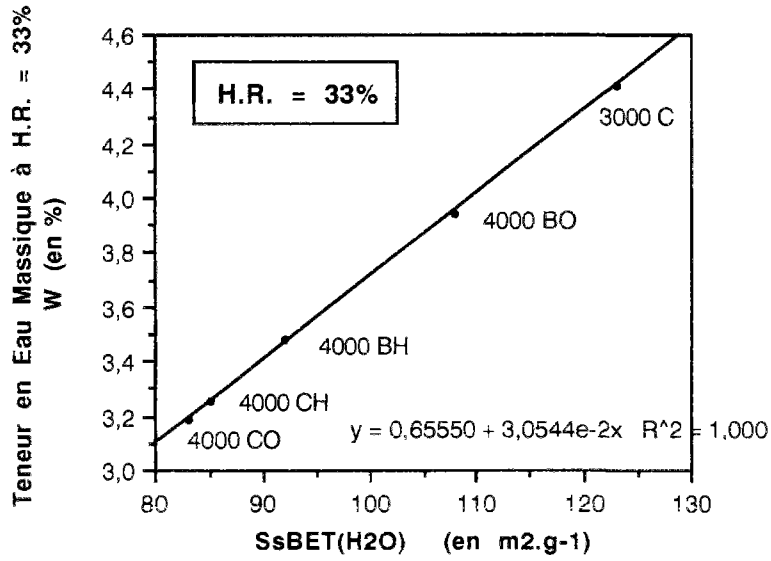


fig. 88 : Corrélation entre la teneur en eau d'équilibre à H.R. = 33 % et la surface spécifique calculée par la méthode B.E.T., d'après les isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau (à partir de H.R. ≈ 3 %).
Les Teneurs en Eau Massiques sont exprimées (en %) par unité de masse de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈3 %) contenue dans le matériau.

Nous pouvons déduire de tout cela des indications essentielles pour la compréhension de la microstructure et par suite pour l'analyse des transferts ayant lieu dans le réseau poreux de nos matériaux :

• L'isotherme de désorption représente l'équilibre de condensation (ou d'évaporation) capillaire, c'est à dire du remplissage (ou de la vidange) en volume du réseau poreux par l'eau liquide, avec existence de ménisques (le rayon du ménisque étant donné par l'équation de KELVIN-LAPLACE).
Cette courbe peut donc permettre de relier H.R. (ou r_p) et volumes poreux (accès à la porosité volumique totale, à la distribution poreuse, aux fractions volumiques occupées par les phases gazeuse et liquide).
• La région des H.R. > 44 % (ie r_p > 20 Å) caractérise une porosité influencée par la formulation (influence prédominante du rapport E/C+S, cf. § III.3.3).
• La région des H.R. < 44 % (ie r_p < 20 Å) caractérise au contraire une porosité indépendante de la formulation, pour un ciment donné, donc sans doute interne au gel C-S-H, qui à cette échelle présenterait une texture identique, quelle que soit la formulation du matériau.

III.3.3 - Influence des fs

Il est aussi très utile de connaître l'influence des fs sur les propriétés hydriques et donc sur les isothermes de sorption d'eau des bétons et des pcd, afin de mieux connaître le comportement et les possibilités des matériaux T.H.P..

Pour "CH" et "BH", la modification de la structure poreuse par l'abaissement du rapport E/C et l'ajout de fs se traduit par une allure différente des isothermes de désorption et d'adsorption

de vapeur d'eau (expériences 4000 CH et 4000 BH). Cela traduit une modification des propriétés hydriques de ce type de matériau par rapport aux matériaux ordinaires.

La très faible quantité d'eau initiale, qui a engendré un réseau poreux très fin, fait que ce type de matériau, une fois dé-saturé, est très peu sensible aux variations d'humidité et ce, sur une grande plage d'H.R.. En effet, la courbe de désorption a une pente très faible entre H.R. = 90,4 % et H.R. = 53,5 % (ce matériau aura donc peu de retrait de dessiccation, cf. Chap. IV).

De plus, il ne faut pas oublier l'autodessiccation importante de ces matériaux à faible E/C qui porte ces derniers à une H.R. interne de 75 % en moins d'un mois et de 70 % au bout de huit mois. Donc, si ces matériaux ne sont pas alors re-saturés, un ouvrage construit avec un tel béton sera pratiquement en équilibre hygrométrique avec son atmosphère ambiante (H.R. moyenne = 70 %, sous nos climats).

III.3.4 - Nature du ciment

La nature du ciment utilisé (finesse et composition chimique, en particulier, teneurs en C_3A et en alcalis) peut avoir une influence sur l'isotherme de sorption hydrique.
En effet, par exemple, bien que dans le cadre des expériences de sorption d'eau, nous considérions la phase liquide comme de l'eau pure, nous avons vu que la teneur en alcalis présents dans cette phase pouvait légèrement modifier l'H.R. par rapport au cas de l'eau pure (H.R. = 97 % au lieu de H.R. = 100 %, cf. Chap. I), mais ceci n'aura guère d'influence qu'au voisinage de H.R. = 100 %. Cependant, c'est une des raisons pour lesquelles les valeurs au-dessus de H.R. = 97 % ont peu de signification dans de telles expériences (en plus d'une mesure très difficile dans cette zone).
D'autre part, pour ATLASSI, qui a testé sept ciments commercialisés, l'influence la plus évidente concernant la nature du ciment sur l'isotherme de désorption serait la finesse, et seulement au-dessus d'H.R. = 45 %, [126]. En ce qui concerne les ciments que nous avons utilisés, ils sont tout à fait similaires de ce point de vue.

Le nombre de séries que nous avons testées n'est pas suffisant pour cerner précisément l'influence de la nature du ciment sur nos isothermes de sorption d'eau.
Nous pouvons toutefois attribuer une part de l'écart observé entre les isothermes de la Série n° 1 et celles de la Série n° 2 à la différence de nature des ciments.

III.4 - Influence des dimensions des échantillons

Nous imaginons déjà très bien, vu ce que nous savons sur les processus de transfert d'humidité (cf. Troisième Partie, Chap. III), l'influence que peut avoir l'épaisseur de l'échantillon sur les cinétiques de sorption (vitesses d'accès à l'équilibre). Ce point sera étudié de manière approfondie, sur la base de nos résultats expérimentaux dans le Chapitre IV de ce mémoire.

Par contre, nous pouvons constater que l'épaisseur de l'échantillon (en tout cas dans le domaine de dimensions testé) n'a pas d'influence sur les valeurs d'équilibre, c'est à dire sur les isothermes, puisque la courbe obtenue avec les broyats de dimensions inférieures au millimètre, au cours de l'expérience 3000 C, est identique à celle obtenue pour l'expérience 1000 B avec des disques de plusieurs millimètres d'épaisseur.

III.5 - Hystérésis entre désorption et adsorption

Au cours des expériences de sorption de vapeur d'eau, des phénomènes d'hystérésis se manifestent par l'obtention de courbes différentes dans le cas de la désorption et dans celui de l'adsorption.

Cette hystérésis est présente entre désorption et adsorption sur toute la gamme d'H.R. (cf. fig. 76 à 81). Ce résultat est tout à fait cohérent avec les courbes déjà publiées dans la littérature (FELDMAN, [5], [57]).
La boucle d'hystérésis que nous obtenons avec l'eau est différente de celle obtenue avec l'azote (cf. fig. 83) ; la surface est plus étendue dans le cas de l'eau.

L'hystérésis qui apparaît sur les graphiques ne présente pas la même allure sur tout le domaine d'H.R.. Une frontière délimitant deux types d'hystérésis semble se situer aux environs de H.R. = 33 %.

Au-dessus de H.R. = 33 %, il y a présence d'une large boucle d'hystérésis.

Par contre, pour les basses H.R., les courbes de désorption et d'adsorption sont quasiment parallèles et beaucoup plus proches. Et, suivant l'H.R. jusqu'à laquelle est effectuée la désorption, il peut même y avoir pratiquement coïncidence entre les deux courbes.
Ainsi, lorsque l'on effectue une désorption jusqu'à H.R. = 3 %, la courbe d'adsorption consécutive est plus basse que celle de désorption, tout en restant quasiment parallèle jusqu'à H.R. = 33 %.
Lorsque l'on désorbe jusqu'à H.R. = 12 % seulement, les teneurs en eau d'adsorption sont très proches de celles de désorption jusqu'à H.R. = 33 %.
Puis, pour les H.R. supérieures, la boucle d'hystérésis s'amplifie de manière remarquable.

L'hystérésis qui apparaît ainsi au cours d'un cycle complet de désorption/adsorption d'eau (100 % ---> 3 % ---> 100 %) semble donc avoir deux origines distinctes (de nature différente), suivant le domaine d'H.R. considéré (au-dessus ou au-dessous de H.R. = 33 %).

III.5.1 - Interprétation de l'hystérésis pour H.R. > 33 %

L'hystérésis qui apparaît dans ce domaine de l'adsorption multicouches des isothermes est couramment associée à la condensation capillaire dans les mésopores.

L'I.U.P.A.C. a classé les différentes formes de boucles d'hystérésis, que l'on peut rencontrer avec différents couples adsorbant/adsorbat, en 4 types (cf. fig. 89).

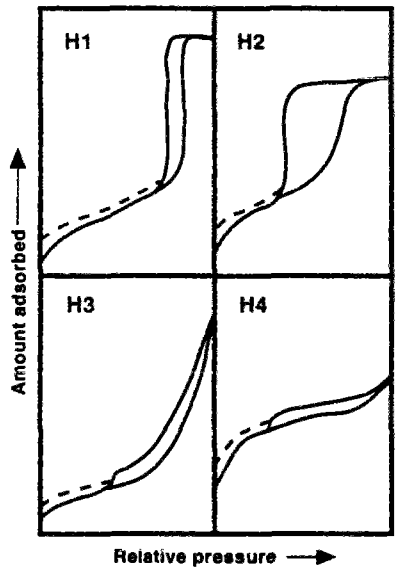


fig. 89 : Les quatre types de boucles d'hystérésis, d'après la classification de l'I.U.P.A.C. (recommandations 1984, [133]).

Bien que les effets des divers paramètres qui peuvent agir sur l'hystérésis ne soient pas à l'heure actuelle entièrement compris, on explique souvent l'allure de cette hystérésis par la structure des pores.
Ainsi, le type H1 est souvent associé à des solides poreux constitués de sphères arrangées de manière régulière, ayant une distribution poreuse étroite.
En ce qui concerne le type H2, on l'obtient avec de nombreux solides poreux (gels d'oxydes, verres poreux, ...). Malheureusement, dans ces systèmes, la forme et la distribution des tailles des pores ne sont pas bien définies.

Le type H3, qui ne présente pas de palier d'adsorption aux hautes H.R., s'observe sur des agrégats de particules plates (feuillets) dont les pores sont les espaces inter-feuillets.
De même, le type H4 est associé à des pores inter-feuillets étroits.

Après examen de ces différents cas, il ressort que ce sont vraisemblablement des hystérésis de type H2 que nous obtenons expérimentalement avec nos matériaux (large boucle d'hystérésis dans la zone des mésopores entre deux courbes non parallèles, palier de saturation, ...).
Nous pouvons en juger en considérant nos isothermes de sorption de vapeur d'eau, mais aussi les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisées à T = 77 K sur les pcd par des mesures automatiques (cf. fig. 83).
Comme nous l'avons vu précédemment, le "palier" de limitation de l'adsorption est toutefois restreint au voisinage de H.R. = 100 %. Il en résulte que les boucles d'hystérésis obtenues ressemblent aussi aux types H3 ou H4.
La boucle d'hystérésis est présente jusqu'à H.R. = 100 %, car il y a condensation capillaire non seulement dans les mésopores, mais aussi dans les macropores.

Ce type H2 est particulièrement difficile à interpréter.
Auparavant, cette hystérésis était attribuée à une différence de mécanisme entre les processus de condensation et d'évaporation qui avaient lieu dans des pores en forme de bouteille avec un rayon de corps très supérieur à celui du col, appelés souvent pores "bouteilles d'encre". Désormais, il est reconnu que c'est une image beaucoup trop simpliste et que les effets de réseau (interconnexions en 3D de pores de tailles très différentes) doivent être pris en considération.
Parmi les différents types d'hystérésis de la classification, le type H2 caractérise la difficulté d'accès au réseau la plus grande, le degré de *"pore blocking"* le plus fort, [162]. En effet, l'évaporation du condensat capillaire qui devrait se produire de façon spontanée au cours de la désorption, est empêchée par la présence de liquide condensé dans des constrictions ou étranglements. Ceci conduit à la vidange de l'essentiel du volume liquide à des H.R. faibles.
La boucle d'hystérésis que nous obtenons avec nos matériaux dans le domaine où H.R. > 33 %, résulte donc des particularités de la structure poreuse réelle et donc d'un effet de réseau.
Pour une même valeur de h, on peut avoir plusieurs configurations de liquide condensé, compatibles avec l'équation de KELVIN-LAPLACE et donnant lieu à des teneurs en eau différentes.
Dans le cas de l'adsorption, on a une configuration à faible teneur en eau, tandis que dans le cas de la désorption on a une configuration à forte teneur en eau.

III.5.2 - Interprétation de l'hystérésis pour H.R. < 33 %

Sur les isothermes expérimentales d'adsorption et de désorption d'azote, à T = 77 K (cf. fig. 83), lorsque le dégazage est effectué correctement, on note un parfait retour de la courbe de désorption sur celle d'adsorption, comme dans les cas types, pour $P/P_0 = 0,42$ (ie $r_p \approx 17$ Å, où r_p est le rayon poreux, défini comme la somme du rayon de KELVIN et de l'épaisseur de la couche adsorbée, pour l'adsorbat considéré, cf. § IV), ([94], [133]).
On retrouve bien la valeur caractéristique de pression partielle d'azote pour laquelle la condensation capillaire apparaît dans un poreux avec cet adsorbat, à la température considérée. Cette valeur de pression partielle est en effet indépendante de la nature de l'adsorbant poreux testé (dans le cas où l'adsorbat est le benzène, à T = 298 K, $P/P_0 = 0,28$).
Avec ces adsorbats, les conditions sont claires et l'ouverture de la boucle d'hystérésis correspond à l'apparition de la condensation capillaire.

Pour l'eau, l'hystérésis engendrée par la présence de mésoporosité aurait dû conduire à un retour de la branche de désorption sur celle d'adsorption aux environs de H.R. = 23 % (fin de la zone d'évaporation/condensation capillaire dans les mésopores), ie pour $r_p \approx 10$ Å (cf. § IV).
Or, on note la présence d'une hystérésis même pour les faibles H.R..
Cette dernière a donc une origine différente. Elle peut être liée soit à la présence de microporosité soit avoir une origine autre que la structure poreuse du matériau.

Lorsque l'on réalise une désorption conduisant au-dessous de H.R. = 20 % (ie pour $r_p < 10$ Å), on touche à la couche monomoléculaire adsorbée (car l'épaisseur du film d'eau adsorbée est statistiquement inférieure à 3 Å, cf. § IV).
En particulier, si l'on diminue l'H.R. jusqu'à 3 %, on enlève manifestement dans ce cas de l'eau fortement liée au solide, participant même certainement à la constitution de certains hydrates (ettringite, C-S-H instables au-dessous de H.R. = 12 %). Il s'agit donc d'eau "interne" dont le départ ne peut que provoquer une déshydratation et un collapsus de la microstructure, notamment des "feuillets" de C-S-H (sous l'action des forces d'attraction solide/solide, après annulation de la pression de disjonction lors de la disparition du film liquide séparant les surfaces solides).

L'importante quantité d'eau qui est désorbée lorsque l'on effectue une désorption de H.R. = 12 % à H.R. = 3 % (ie pour $r_p < 7,9$ Å) peut être considérée comme celle de micropores, aux dimensions de quelques Å (dont certains sont trop petits pour contenir deux molécules H_2O de front), appelés parfois dans la littérature pores "intra-cristallites" ou "inter-feuillets", des C-S-H. A cette échelle, il est difficile d'assimiler ces espaces à des pores, il s'agit plutôt d'espaces inter-foliaires liés à la structure des C-S-H.
Dans le cas d'une telle désorption, il se produit un retrait temporairement irréversible. En effet, lorsque l'on ré-humidifie de 3 % à 12 %, l'eau ne pénètre pas à nouveau à l'intérieur des hydrates, on n'a plus la même porosité accessible aux molécules H_2O, d'où apparition d'hystérésis. Il faut attendre de se trouver dans un domaine à plus forte H.R., pour que de l'eau puisse à nouveau pénétrer dans ces espaces (cf. *Expérience de SPLITTGERBER*, Troisième Partie, Chap. I).

Cette hystérésis qui apparaît dans la région des faibles H.R. est donc directement liée à l'interaction eau/solide.
Il s'agit de processus physico-chimiques qui viennent se superposer à l'adsorption physique pure (mouvements d'eau fortement liée aux hydrates sources de retrait/gonflement et éventuellement de transformations chimiques réversibles).

IV - CARACTÉRISATION TEXTURALE ET HYDRIQUE PAR EXPLOITATION DES ISOTHERMES

IV.1 - Démarche

Les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, que nous avons obtenues expérimentalement, sont analysées en considérant la coexistence d'une phase "adsorbée" et d'une phase "capillaire" dans les pores supposés cylindriques du matériau (modèle "B.J.H.", cf. fig. 90).

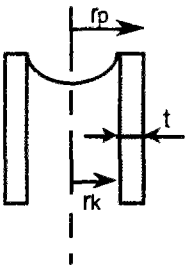


fig. 90 : Modèle "B.J.H.".

IV.1.1 - Phase "adsorbée"

La couche adsorbée est caractérisée par son épaisseur équivalente (t) en fonction de h, c'est à dire par une courbe : **t = t(h)**.

Si l'on se place dans les conditions où l'on peut considérer que la phase adsorbée est la seule présente dans le réseau poreux, il est possible, grâce à une théorie de l'adsorption, d'accéder à différents paramètres relatifs au couple adsorbant/adsorbat.

On applique à cet effet la méthode B.E.T. sur la branche d'adsorption des isothermes, dans un domaine limité à $0{,}05 < h < 0{,}4$.

On peut ainsi accéder aux caractéristiques de l'adsorption sur la surface solide par le calcul des paramètres de l'équation B.E.T. (à partir de la transformée linéaire de la courbe) :

- v_m : volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'adsorbant,
- C : constante B.E.T. reliée exponentiellement à la chaleur d'adsorption molaire des molécules d'adsorbat sur la surface solide.

On peut aussi déterminer la surface spécifique du solide :

- $S_{S\ B.E.T.}$: surface spécifique du solide, accessible aux molécules d'adsorbat, calculée à partir de l'équation B.E.T..

On peut alors en déduire, dans un domaine où il n'y a pas de condensation capillaire, l'épaisseur statistique moyenne (t) du film d'eau adsorbée, en fonction de h :

- pour $0{,}05 < h < 0{,}4$:

$$t(h) = \frac{V_{ads.}(h)}{S_{S\ B.E.T.}}$$

où $V_{ads.}$: volume adsorbé déterminé à partir de l'isotherme expérimentale d'adsorption.

Cependant, pour obtenir (t) sur tout le domaine d'H.R., il est nécessaire de faire appel aux "courbes t" de la littérature, qui donnent l'épaisseur statistique moyenne (t) d'eau adsorbée sur des adsorbants non poreux, pour lesquels les interactions adsorbant/adsorbat sont équivalentes, d'un point de vue énergétique, aux interactions eau/pcd, (HAGYMASSY [35], BADMANN [62]).

IV.1.2 - Phase "capillaire"

Nous savons que dans les matériaux mésoporeux, on observe en plus de l'adsorption multimoléculaire surfacique, une condensation (ou évaporation) capillaire à une humidité relative (h) correspondant à un rayon ($r_K(h)$) calculé par l'équation de **KELVIN-LAPLACE**. Ceci se traduit par une relation : $\mathbf{r_K = r_K(h)}$.

Si les pores sont cylindriques et dans le cas de l'équilibre de désorption, le rayon de KELVIN est ainsi donné par :

$$r_K(h) = - \frac{2.\sigma_{l/g}.M}{\rho_l.R.T.\ln h} \qquad (18\text{ bis})$$

A.N. : Pour T = 296 K

$\sigma_{l/g}$ = 0,0729 N . m^{-1}

M = 18 . 10^{-3} kg . mol^{-1}

ρ_l = 10^3 kg . m^{-3}

R = 8,3144 J . mol^{-1} . K^{-1} (cf. *Valeurs Numériques*)

d'où $r_K(h) = - \frac{10,6637}{\ln h}$ (en Å)

IV.1.3 - Coexistence des deux phases

Conformément au modèle "B.J.H.", à chaque humidité relative d'équilibre (h) correspond, par l'intermédiaire de l'isotherme de désorption, un rayon poreux ($r_p(h)$), qui est la somme de l'épaisseur de la couche adsorbée (t(h)) et du rayon du capillaire ($r_K(h)$) subissant la condensation (ou l'évaporation) capillaire.

Ce rayon poreux se calcule donc par :

$$r_p(h) = r_K(h) + t(h)$$

Ce qui nous donne une relation : $\mathbf{r_p = r_p(h)}$.

• On peut alors obtenir le volume poreux (V_p) à partir de l'isotherme expérimentale de désorption :

$$V_p(h) = V_{dés.}(h)$$

où $V_{dés.}$: volume adsorbé déterminé à partir de l'isotherme de désorption expérimentale.

On a ainsi une relation : $\mathbf{V_p = V_p(h)}$.

On peut en particulier calculer la porosité volumique totale (n) :

$$n = \frac{V_p(h=1)}{V_t} \times 100$$

On peut alors exprimer le volume poreux (V_p) en fonction du rayon poreux (r_p) :

$$V_p = V_p(r_p)$$

• Et on peut au total déterminer la distribution des tailles de pores (par la méthode B.J.H.), c'est à dire la courbe :

$$\Delta V_p/\Delta r_p = f(r_p)$$

IV.2 - Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

La surface spécifique (S_S) de nos matériaux, accessible aux molécules H_2O, va pouvoir être calculée à partir de la transformée linéaire de l'équation B.E.T. correspondant à nos isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau, puisque ces dernières sont de type IV.

IV.2.1 - Méthode générale

Rappelons tout d'abord la méthode générale de calcul de la surface spécifique des solides à partir de mesures d'adsorption gazeuse.

L'équation des isothermes d'adsorption, donnée par la théorie B.E.T. (cf. Première Partie et Annexe II), peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{V_{ads.}} \cdot \frac{x}{1-x} = \frac{1}{C.\nu_m} + \frac{(C-1).x}{C.\nu_m}$$

avec x : pression relative d'équilibre P/P_0,
où P : pression d'équilibre de vapeur (ou de gaz),
P_0 : pression de vapeur à saturation de l'adsorbat à la température T de l'adsorption,
Rappel : Dans le cas où l'adsorbat est la vapeur d'eau, **x** se note **h**.

$V_{ads.}$: volume adsorbé sous la pression d'équilibre P (ou sous la pression relative P/P_0),

ν_m : volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'adsorbant,

C : constante B.E.T. reliée exponentiellement à la chaleur d'adsorption molaire des molécules d'adsorbat sur la surface solide et donc à l'hydrophilie de la surface minérale, lorsqu'il s'agit d'adsorption d'eau.
C est une caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.

Si on trace $y = \frac{1}{V_{ads.}} \cdot \frac{x}{1-x}$ en fonction de x, les points expérimentaux doivent être alignés sur une droite (appelée transformée linéaire de l'équation de l'isotherme B.E.T.), de pente $\alpha = \frac{C-1}{C.\nu_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\beta = \frac{1}{C.\nu_m}$.

On obtient donc : $\nu_m = \frac{1}{\alpha+\beta}$

et $C = 1 + \alpha/\beta$.

La surface spécifique $S_{S\ B.E.T.}$ (en $m^2 . g^{-1}$) peut alors être calculée.

En effet :

$$S_{S\ B.E.T.} = N . \mathcal{A}_m$$

où N : nombre de molécules formant la couche monomoléculaire, par gramme de solide,

$\mathcal{A}_m$: aire d'encombrement d'une molécule adsorbée dans la couche monomoléculaire,

et $$N = \frac{\mathcal{N}_A . v_m}{V_M}$$

avec V_M : volume molaire de l'adsorbat,

$\mathcal{N}_A$: nombre d'AVOGADRO,

et où v_m est exprimé en unités de volume par gramme de solide,

d'où :

$$S_{S\ B.E.T.} = \frac{\mathcal{N}_A . v_m}{V_M} . \mathcal{A}_m \qquad \text{(en } m^2 . g^{-1})$$

IV.2.2 - Encombrement d'une molécule adsorbée dans la couche monomoléculaire

Pour déterminer l'aire d'encombrement d'une molécule adsorbée dans la couche monomoléculaire ($\mathcal{A}_m$), il est nécessaire de faire certaines hypothèses :

- les molécules adsorbées sont assimilables à des sphères occupant l'aire ($\mathcal{A}_m$) sur la surface du solide,
- la couche monomoléculaire est supposée :
  . compacte (arrangement hexagonal compact),
  liquide.

Avec ces hypothèses, on peut écrire ($\mathcal{A}_m$) sous la forme suivante :

$$\mathcal{A}_m = 1{,}091 . \left(\frac{M}{\mathcal{N}_A . \rho}\right)^{2/3}$$

où M : masse molaire de l'adsorbat,

$\mathcal{N}_A$: nombre d'AVOGADRO,

ρ : masse volumique de l'adsorbat liquide.

A.N. : Pour N_2, à T = 77 K (cf. *Valeurs Numériques*)

$\mathcal{N}_A = 6{,}022045 . 10^{23}\ mol^{-1}$

$M = 28 . 10^{-3}\ kg . mol^{-1}$

$\rho = 808\ kg . m^{-3}$ d'où $\mathcal{A}_m = 16{,}27\ Å^2$.

Pour H_2O, à T = 296 K

$\mathcal{N}_A$ = 6,022045 . 10^{23} mol^{-1}
M = 18 . 10^{-3} kg . mol^{-1}
ρ_l = 10^3 kg . m^{-3} d'où $\mathcal{A}_m$ = 10,508 Å^2.

Toutefois, si ce type de calcul est tout à fait valide dans le cas de l'azote (ce calcul est parfois contesté, mais la majorité des auteurs se rallie à la valeur $\mathcal{A}_m$ = 16,27 Å^2, calculée à l'origine par BRUNAUER, EMMETT et TELLER, [35], [78], [93], [128], [153], [162]), car l'arrangement des molécules sur la surface est très peu influencé par la nature de cette surface (c'est aussi le cas quand l'adsorbat est un gaz rare), par contre, ce calcul doit être considéré avec plus de prudence lorsque l'adsorbat est la vapeur d'eau.

En effet, l'évaluation de la valeur exacte de ($\mathcal{A}_m$), dans le cas de l'eau, est en fait beaucoup plus délicate.
Ceci est dû au fait que la nature de la surface joue un rôle important lors de l'adsorption de vapeur d'eau. L'adsorption de molécules H_2O est différente de l'adsorption physique pure. La surface ionique de l'adsorbant peut être composite, c'est à dire partiellement hydrophile et partiellement hydrophobe, H_2O ne se fixe dans ce cas que sur certains sites, éventuellement par liaisons Hydrogène, voire par chimisorption.
Les ions de la surface provoquent alors l'orientation des dipôles des molécules H_2O et l'aire occupée par une molécule diffère suivant l'adsorbant.
Ainsi, suivant l'adsorbant considéré, différentes valeurs de ($\mathcal{A}_m$) ont été mesurées expérimentalement, correspondant à un arrangement plus ou moins dense des molécules, allant de 10,5 Å^2 (arrangement le plus dense) à 14,8 Å^2, [35]. De plus, la densité de l'arrangement peut augmenter en allant vers les couches supérieures.

Cependant, vu qu'il est difficile d'appréhender d'une meilleure manière ce paramètre, nous adopterons pour l'aire d'encombrement d'une molécule H_2O adsorbée dans la couche monomoléculaire, la valeur $\mathcal{A}_m$ = 10,508 Å^2, résultat du calcul. On adopte en effet l'arrangement le plus dense, vu le caractère hydrophile de la surface minérale de la pcd.
Les chercheurs qui travaillent sur l'adsorption d'eau font de même : on trouve ainsi, dans la littérature, pour ($\mathcal{A}_m$) des valeurs de cet ordre : 10,6 Å^2 ([35], [78]), 10,64 Å^2, [56].

IV.2.3 - Expression de la surface spécifique dans le cas de l'adsorption d'eau

Nous pouvons désormais exprimer la surface spécifique ($S_{S\ B.E.T.}$) en fonction de ($\mathcal{V}_m$), dans le cas de nos expériences d'adsorption de vapeur d'eau, à T = 296 K :

A.N. : Pour H_2O, à T = 296 K (cf. *Valeurs Numériques*)
$\mathcal{N}_A$ = 6,022045 . 10^{23} mol^{-1}
V_M = 18 . 10^{-6} m^3 . mol^{-1}
$\mathcal{A}_m$ = 10,508 Å^2

d'où $S_{S\ B.E.T.}$ = 3,516 . $\mathcal{V}_m$ (en m^2. g^{-1})

si ($\mathcal{V}_m$) est exprimé en mm^3 . g^{-1}.

IV.2.4 - Résultats expérimentaux

L'application de la méthode B.E.T. pour h ≤ 0,33 et pour chacune de nos formulations conduit aux résultats répertoriés dans le tableau suivant, où les surfaces spécifiques sont exprimées en m^2 par gramme de matériau "sec" (ie à H.R. ≈ 3 %).

Rappelons que l'état "sec" est obtenu à l'issue d'une première désorption progressive par paliers de mise à l'équilibre, à partir d'un état initial quasi saturé et jusqu'à l'état d'équilibre

hydrique à H.R. ≈ 3 %. Cette première désorption peut durer de 6 mois à 18 mois, suivant les paliers réalisés.

Série	Formulation	coef. de corrélation	h monocouche	v_m (en $mm^3.g^{-1}$)	C	$S_{S\ B.E.T.}$ (en $m^2.g^{-1}$)
1	**C**	0,997	0,28	34,926	12	123
2	**CO**	0,999	0,22	23,521	21	83
2	**CH**	0,999	0,23	24,231	19	85
1	**B**	1	0,27	7,201	14	25
2	**BO**	0,996	0,25	5,745	16	20
2	**BH**	0,999	0,27	5,603	14	20

tableau 26 : Détermination de la surface spécifique ($S_{S\ B.E.T.}$), accessible aux molécules H_2O, par application de la méthode B.E.T. sur le domaine des faibles H.R. de nos isothermes d'adsorption de vapeur d'eau expérimentales.

Vu les valeurs de la constante C et celles du coefficient de corrélation, obtenues lors de la "linéarisation" de l'isotherme sur un domaine contenant le point B (ie incluant la zone d'adsorption monomoléculaire), nous pouvons considérer que la détermination par la méthode B.E.T. de la surface spécifique accessible à l'eau de nos matériaux est pertinente et que les résultats obtenus sont valables.
En effet, même si nos expériences ne nous procurent qu'un nombre limité de points entraînant une certaine variabilité sur la valeur calculée de la surface spécifique, la précision est suffisante pour permettre l'étude comparative qui nous intéresse ici.

Les valeurs de surface spécifique que nous obtenons expérimentalement sont cohérentes avec les résultats obtenus avec le même type de méthode et déjà parus dans la littérature, qui donnent, pour une pâte de ciment complètement hydratée, une surface spécifique comprise entre 100 et 200 m^2 par g de pcd sèche ([21], [22], [25], [53]). POWERS & BROWNYARD en 1946, furent d'ailleurs les premiers à mettre en évidence pour un tel matériau une surface spécifique comprise entre 180 et 200 $m^2.g^{-1}$ par adsorption d'eau et application de la méthode B.E.T., [166]. La variabilité des résultats avec les divers auteurs, dans cette fourchette, est au moins due à la différence de prétraitement, et consécutivement, aux différentes références prises pour le calcul de surface.

IV.2.5 - Comparaison pcd/béton

Nous allons exprimer les surfaces spécifiques des bétons en m^2 par gramme de pcd "sèche" (ie à H.R. ≈ 3 %) contenue dans le matériau, afin de pouvoir les comparer aux surfaces spécifiques des pcd.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	S_S B.E.T. (en m^2 par g de pcd sèche)
1	**C**	123
2	**CO**	83
2	**CH**	85
1	**B**	122
2	**BO**	109
2	**BH**	92

tableau 27 : Détermination de la surface spécifique (S_S B.E.T.), accessible aux molécules H_2O, par application de la méthode B.E.T. sur le domaine des faibles H.R. de nos isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau.

Les résultats obtenus mettent en évidence un point tout à fait intéressant : les surfaces spécifiques calculées pour "B" et "C" (tous deux préparés à partir du même ciment, avec le même rapport E/C et de même degré d'hydratation) sont identiques.

Ceci reflète tout d'abord la similitude de leur texture en ce qui concerne les micro et les mésopores (relatifs aux hydrates), c'est à dire que la présence des granulats et en particulier de "l'auréole de transition" n'a aucune influence sur le développement de la surface spécifique de la matrice pâte de ciment.

De plus, on démontre par là, a posteriori, la représentativité de nos échantillons de béton (disques de quelques millimètres d'épaisseur). En effet, la valeur de S_S B.E.T. du béton, exprimée en m^2 par gramme de pcd sèche, est équivalente à celle de la pcd préparée à partir du même ciment, avec un même rapport E/C et de même degré d'hydratation, ce qui signifie que la teneur en pâte théorique est respectée (nous avions déjà mis en évidence ce résultat à partir des teneurs en eau des isothermes, cf. § III.3.1).

IV.2.6 - Influence de la nature du ciment

Le nombre de formulations testées pour chacune des deux Séries n'est pas suffisant pour cerner précisément l'influence de la nature du ciment sur la surface spécifique mesurée par adsorption d'eau.
Cependant, la contribution essentielle à la surface spécifique est apportée par le gel C-S-H. Or, les teneurs en (C_3S + C_2S) initiales des deux ciments que nous avons utilisés sont pratiquement équivalentes (≈ 75 % pour la Série n° 1, et ≈ 81 % pour la Série n° 2). Donc, la quantité de C-S-H formés par hydratation du ciment, à un degré d'hydratation donné, sera elle aussi pratiquement équivalente dans les deux cas.
Le degré d'hydratation étant très différent pour chacun de nos matériaux, c'est donc lui qui va déterminer la valeur de la surface développée par les C-S-H formés par réactions d'hydratation, à laquelle va s'ajouter la surface développée par les C-S-H formés par réaction pouzzolanique.

IV.2.7 - Influence du degré d'hydratation et de la réaction pouzzolanique

Supposons donc que la nature du ciment n'ait pas d'influence sur la surface spécifique mesurée par adsorption d'eau et reportons sur un même graphique, pour chaque formulation sans fs, la valeur de S_S B.E.T. précédemment déterminée, en fonction du degré d'hydratation du matériau (cf. Chap. I).

Nous nous apercevons alors que la surface spécifique de nos matériaux ordinaires (ie sans fs) accessible à l'eau et déterminée par la méthode B.E.T. à partir de nos résultats expérimentaux, est liée linéairement au degré d'hydratation du matériau considéré (cf. fig. 91).
La surface spécifique que nous avons ainsi déterminée est donc un bon indicateur de la surface développée par le gel C-S-H et par conséquent de la quantité de C-S-H externes présents dans la microstructure.

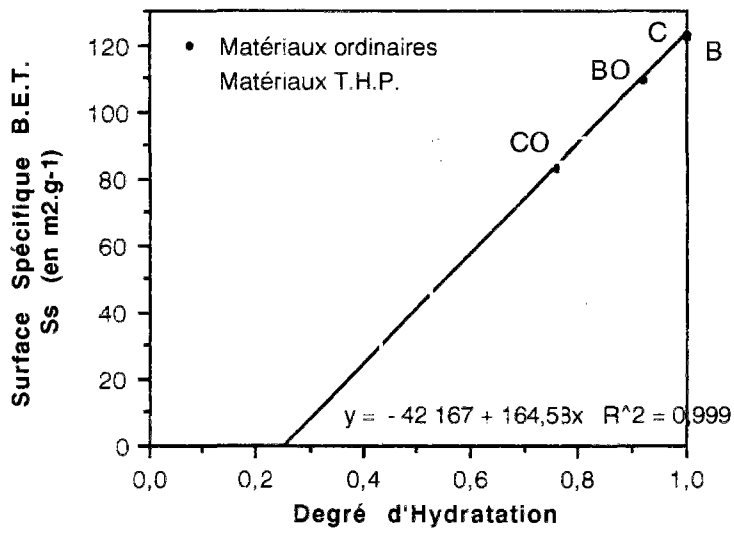


fig. 91 : Corrélation entre la surface spécifique accessible aux molécules H_2O, déterminée par la méthode B.E.T., et le degré d'hydratation de nos matériaux.

Reportons maintenant, sur le graphique, les valeurs de $S_{S\ B.E.T.}$ obtenues pour les matériaux T.H.P.. En comparant ces valeurs à la droite de corrélation précédemment obtenue dans le cas des matériaux ordinaires, il est possible de déterminer la surface développée grâce à la réaction pouzzolanique, c'est à dire la quantité de C-S-H formés par réaction pouzzolanique avec la fs.
Nous obtenons pour "CH" un gain correspondant à $S_S \approx 55\ m^2.g^{-1}$ (et $46\ m^2.g^{-1}$, pour "BH"), ces valeurs étant exprimées par gramme de pcd "sèche". L'ajout de 10 % de fs dans la formulation de ces matériaux conduirait donc à un développement de surface supplémentaire d'environ $50\ m^2.g^{-1}$, par rapport à la même formulation sans fs (cf. fig. 91). En particulier, la surface spécifique de "BH" double.

Toujours à partir du même graphique, nous pouvons dire que nos matériaux T.H.P., avec de telles surfaces (c'est à dire de telles quantités de C-S-H), correspondent à des matériaux ordinaires de degré d'hydratation $\alpha \approx 0,77$ (pour "CH") ou $\alpha \approx 0,82$ (pour "BH") (cf. fig. 91).

Naturellement, les valeurs obtenues n'ont pas pour prétention d'avoir un caractère absolu. Elles illustrent simplement le type de calcul qu'il est possible de mener à partir de telles expériences en ce qui concerne l'évaluation des quantités de C-S-H. Un nombre de formulations plus important permettrait une quantification plus précise.

IV.2.8 - Influence du séchage préalable à l'adsorption

Comparons, pour les pcd, les valeurs des surfaces spécifiques déterminées par la méthode B.E.T. à partir d'expériences d'adsorption d'eau, dans les deux cas suivants :

- à partir de nos expériences d'adsorption d'eau, après un séchage préalable par désorption progressive par paliers de mise à l'équilibre, jusqu'à H.R. ≈ 3 % (L.C.P.C.). Cette première désorption peut durer de 6 à 18 mois, suivant les paliers réalisés,
- par gravimétrie d'adsorption d'eau continue (à T = 24 °C) après un séchage préalable sous vide (à 10^{-4} torr) et à T = 40 °C (C.T.M.).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	S_S B.E.T. ($m^2.g^{-1}$) L.C.P.C.	S_S B.E.T. ($m^2.g^{-1}$) C.T.M.
1	**C**	123	233
2	**CO**	83	140
2	**CH**	85	128

tableau 28 : Comparaison des valeurs des surfaces spécifiques déterminées par la méthode B.E.T. (S_S B.E.T.) à partir d'expériences d'adsorption d'eau sur nos pcd séchées préalablement par deux méthodes différentes.

Nous pouvons immédiatement remarquer que les surfaces calculées dépendent du séchage préalable à l'adsorption.

IV.2.9 - Influence de l'adsorbat utilisé

Comparons, pour les pcd, les valeurs des surfaces spécifiques déterminées par la méthode B.E.T. à partir d'expériences d'adsorption d'azote (cf. *Description des expériences* au § III.2 et au Chapitre II) et d'eau.

Les résultats obtenus dans les deux cas sont reportés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	S_S B.E.T. ($m^2.g^{-1}$) Adsorption N_2	S_S B.E.T. ($m^2.g^{-1}$) Adsorption H_2O
1	**C**	72	123
2	**CO**	17	83
2	**CH**	1	85

tableau 29 : Comparaison des valeurs de surface spécifique (S_S B.E.T.) obtenues par adsorption de molécules N_2 et H_2O, sur nos pcd.

Nous pouvons constater que la méthode B.E.T. appliquée à l'adsorption d'H_2O donne une surface spécifique plus élevée que dans le cas de l'adsorption de N_2, en ce qui concerne nos matériaux.
Nous avons ainsi S_S (N_2)/S_S (H_2O) = 60 %, pour la pcd complètement hydratée "C". Ce pourcentage s'amenuise considérablement dans le cas de "CO" et "CH". Nous avons S_S (N_2)/S_S (H_2O) = 20 %, pour "CO".
Nos résultats sont conformes à la bibliographie. HAGYMASSY & al., par exemple, trouvent un rapport de 27 %, dans le cas d'une pâte de rapport E/C = 0,35, et un rapport de 70 %, pour E/C = 0, 70, [35].

Cette caractéristique a au moins deux origines certaines :

- H_2O est une molécule plus petite que N_2 (pour N_2, à T = 77 K, $\mathcal{A}_m$ = 16,27 Å^2 et $\mathcal{T}_m$ = 3,5 Å , pour H_2O, à T = 296 K, $\mathcal{A}_m$ = 10,508 Å^2 et $\mathcal{T}_m$ = 3 Å, cf. IV.3.1),
- H_2O a une polarité plus grande que N_2.

En effet, le caractère fractal de la surface de la pcd peut fournir une explication logique pour les valeurs différentes de surface spécifique mesurées avec ces deux adsorbats.
Lorsque l'on réalise une expérience d'adsorption, on recouvre la surface du matériau avec des molécules. Le nombre de molécules requises pour couvrir la surface irrégulière des pcd va dépendre de la taille de ces molécules.
Or, dans les pcd, il y a une certaine gamme de pores dans lesquels la molécule N_2 ne peut pas pénétrer, à cause de leur exiguïté (micropores) ou de leur difficulté d'accès ("bouteilles d'encre"). Or, la structure du gel C-S-H fait que ces micropores sont nombreux et la complexité du réseau poreux laisse penser que les rétrécissements sont eux aussi nombreux. Par conséquent, une part importante de la surface interne de la pcd ne sera pas accessible par des mesures d'adsorption d'azote.

Ce phénomène est plus marqué quand le rapport E/C décroît. En effet, la surface spécifique obtenue avec N_2 décroît avec E/C, car la surface de la pcd devient de plus en plus irrégulière (cf. Deuxième Partie, Chap. III, § III.4), alors que la surface mesurée avec H_2O ne serait pas fonction de ce rapport (cette molécule serait capable de suivre toutes les petites irrégularités de ces pâtes, donc de pénétrer tous les espaces inter-particulaires). Ce dernier point est sans doute amplifié par l'hydrophilie de la surface, qui facilite l'adsorption d'eau par rapport à l'adsorption d'azote.

Il ne faut pas non plus oublier que le séchage et le dégazage préalables à l'adsorption d'azote peuvent modifier la microstructure du matériau et avoir une influence importante sur les résultats obtenus par cette technique (cf. Quatrième Partie, Chap. I).

Les mesures d'adsorption d'eau apparaissent donc plus pertinentes pour analyser la texture des pcd et des bétons.

IV.2.10 - Comparaison avec les résultats obtenus par S.A.X.S. ou S.A.N.S.

D'après [53], pour une pcd (E/C = 0,4, initialement) mature (âge = 500 jours et α = 0,86) et saturée, la surface spécifique mesurée par S.A.X.S. vaut 480 m^2 par g de pcd saturée, ou 560 m^2 par g de pcd traitée par "séchage D" ou 700 m^2 par g de pcd déshydratée à 1050 °C.
Une pcd identique en équilibre à H.R. = 52 % donne S_S = 260 m^2 par g de pcd traitée par "séchage D" ou S_S = 330 m^2 par g de pcd déshydratée à 1050 °C.
Une pcd identique traitée par "séchage D" donne S_S = 180 m^2 par g de pcd traitée par "séchage D" ou S_S = 220 m^2 par g de pcd déshydratée à 1050 °C.

La surface spécifique mesurée par S.A.X.S. diminue donc lorsque le séchage préalable à la mesure augmente en puissance.

Toujours d'après [53], pour une pcd (E/C = 0,3, initialement) mature (âge = 500 jours et α = 0,78) et traitée par "séchage D", la surface spécifique mesurée par S.A.X.S. vaut 130 m^2 par g de pcd traitée par "séchage D".

Le prétraitement prodigué au matériau et la référence de calcul les plus proches des conditions de notre calcul B.E.T., à partir des expériences d'adsorption de vapeur d'eau réalisées, correspondent aux valeurs S_S = 180 m^2.g^{-1} (E/C = 0,4) et S_S = 130 m^2.g^{-1} (E/C = 0,3).
Nous pouvons dans ce cas comparer les résultats avec ceux que nous avons obtenus pour "B" et "C" ($S_S \approx$ 120 m^2.g^{-1}), d'une part, et "CO" (S_S = 85 m^2.g^{-1}), d'autre part.

Nous constatons alors que la surface obtenue à partir des mesures S.A.X.S. est quelque peu plus élevée, mais que l'ordre de grandeur est parfaitement respecté. En particulier, nous avons dans chacun des cas : S_S (S.A.X.S.) / S_S (ads. H_2O) = 1,5.

D'autres résultats cités dans la littérature, annonçant des résultats S.A.X.S. plus faibles que la précédente référence, confirment l'agrément entre nos résultats d'adsorption d'eau (méthode B.E.T.) et les mesures réalisées par la technique S.A.X.S..
Ainsi, pour une pcd (E/C = 0,5), la surface spécifique mesurée par S.A.X.S. augmente de 110 à 220 m^2 par g de pcd entre H.R. = 0 % et H.R. = 100 % et de 110 à 140 $m^2.g^{-1}$ entre H.R. = 0 % et H.R. = 60 %, d'après [81]. La valeur S_S = 110 $m^2.g^{-1}$ est tout à fait cohérente avec nos résultats expérimentaux d'adsorption d'eau.

IV.2.11 - Comparaison avec le modèle d'ARANOVICH

L'équation de l'isotherme d'adsorption proposée par ARANOVICH, [101] est (cf. Première Partie) :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{C'.x}{(1 + C'.x).(1 - x)^{1/2}} \qquad (5)$$

où C' : constante d'ARANOVICH.

Cette équation peut s'écrire aussi :

$$\frac{x}{V.(1 - x)^{1/2}} = \frac{1}{C'.v_m} + \frac{x}{v_m} \qquad (6)$$

et doit être valable sur tout le domaine de x.

De même qu'avec l'équation B.E.T., il est possible de calculer la surface spécifique du matériau considéré à partir de cette dernière équation.

Nous avons effectué ce calcul, à titre indicatif, pour les formulations "C" et "B" à partir de nos isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau.
Les points expérimentaux étant alignés jusqu'à x = 0,801, nous trouvons alors que S_S = 196 m^2 par g de pcd sèche.
Nous trouvons donc, avec cette méthode, une valeur supérieure à celle donnée par la méthode B.E.T.. La surface spécifique B.E.T. représente un peu plus de 60 % de la surface spécifique calculée à partir de l'équation d'ARANOVICH. La valeur obtenue par le modèle d'ARANOVICH est ainsi plus proche des résultats de diffusion aux petits angles. Cependant, l'accès aux caractéristiques physiques relatives au processus d'adsorption est plus difficile à partir de ce modèle. En particulier, le volume monomoléculaire, obtenu par ce calcul, conduit à une humidité relative de constitution de la monocouche de 0,45, au lieu de 0,2. Ce volume n'est donc pas très représentatif de la réalité.

IV.3 - Evaluation de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée

L'épaisseur d'une couche multimoléculaire d'H_2O (ou de N_2) adsorbée (t) fait intervenir, d'une part, l'épaisseur d'une couche monomoléculaire (T_m) et d'autre part, le nombre de couches adsorbées (n).

IV.3.1 - Epaisseur moyenne d'une couche monomoléculaire adsorbée

On suppose une égale densité de l'eau (ou de l'azote) retenue par adsorption multimoléculaire et de l'eau (ou de l'azote) condensée par capillarité.
Il est alors possible d'en déduire l'épaisseur moyenne d'une couche monomoléculaire adsorbée ($\mathcal{T}_m$) :

$$\mathcal{T}_m = \frac{\nu_m}{S_{S\ B.E.T.}} = \frac{V_M}{N_A \,.\, \mathcal{A}_m}$$

A.N. : Pour N_2, à T = 77 K, $\mathcal{T}_m$ = 3,54 Å, (cf. *Valeurs Numériques*)
Pour H_2O, à T = 296 K, $\mathcal{T}_m$ = 2,84 Å.

Les remarques du § IV.2.2 sont également valables ici.
Ainsi, les auteurs adoptent, pour la molécule d'azote sur tous les solides, la valeur $\mathcal{T}_m$ = 3,5 Å, conformément à ce calcul ([35], [78]).
Par contre, pour H_2O, il semble préférable d'adopter la valeur $\mathcal{T}_m$ = 3 Å qu'ont proposée HAGYMASSY & al. en 1969 (valeur moyenne de leurs calculs et de résultats expérimentaux de la littérature, compris entre 2,95 et 3,06 Å, [35]). De nombreux auteurs adoptent d'ailleurs cette valeur, [78], ou une valeur du même ordre, telle que 3,1 Å, par exemple, [102].

IV.3.2 - Nombre de couches adsorbées

Dans le cas où un solide donne lieu uniquement à une adsorption multimoléculaire (sans condensation capillaire), le nombre statistique de couches d'H_2O adsorbées, à l'humidité relative h, **n(h)** s'écrit :

$$n(h) = \frac{V_{ads.}(h)}{\nu_m}$$

où $V_{ads.}$: volume adsorbé d'eau liquide déterminé à partir de l'isotherme expérimentale d'adsorption, par gramme de solide,
ν_m : volume d'eau liquide nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'adsorbant, par gramme de solide.

IV.3.3 - Epaisseur statistique moyenne du film adsorbé

Vu ce qui précède, l'épaisseur statistique moyenne **t(h)** du film d'eau adsorbé sur la surface d'un solide donnant lieu à une adsorption multimoléculaire sans condensation capillaire, est définie par :

$$t(h) = n(h) \,.\, \mathcal{T}_m = \frac{V_{ads.}(h)}{\nu_m} \,.\, \mathcal{T}_m = \frac{V_{ads.}(h)}{S_{S\ B.E.T.}}$$

A une humidité relative h donnée, la valeur de n(h) varie légèrement avec le solide considéré. Aussi, est-il souhaitable de connaître, pour chaque solide, la courbe n = n(h) (ou t = t(h)). Cependant, cette courbe ne peut être connue lorsque survient une condensation capillaire, ce qui risque d'arriver, au moins à partir d'une certaine humidité relative, avec des matériaux poreux.

IV.3.4 - "Courbes t" issues de la littérature

On appelle "courbe t" la courbe donnant l'épaisseur statistique moyenne (t) d'une couche multimoléculaire adsorbée sur un adsorbant non poreux, en fonction de la pression partielle x de l'adsorbat (ie, en fonction de l'humidité relative h dans le cas de l'eau).

Depuis la mise au point de la "méthode t" de DE BOER [165] pour déterminer la répartition des micropores, beaucoup de "courbes t" sont disponibles dans la littérature pour l'adsorption d'azote, et ces dernières sont peu dépendantes de l'adsorbant.

En ce qui concerne l'adsorption de vapeur d'eau, les premières "courbes t" ont été proposées par HAGYMASSY & al. en 1969, [35]. Les chercheurs qui ont travaillé sur l'adsorption de vapeur d'eau par la suite ont donc utilisé ces courbes ([78], [93]).
Cependant, dans le cas de l'eau, l'épaisseur (t), à une humidité relative donnée, dépend de la chaleur d'adsorption (ie de l'hydrophilie de la surface). Cette influence est surtout remarquable aux faibles H.R., l'effet de la surface étant de plus en plus faible au fur et à mesure que le nombre de couches adsorbées augmente. La constante B.E.T., bien que ne pouvant pas conduire à une évaluation quantitative de cette chaleur, renseigne toutefois sur l'importance des interactions adsorbant/adsorbat, et en particulier dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau, sur l'hydrophilie de la surface. Aussi, HAGYMASSY & al. donnent-t-ils des "courbes t" dont les valeurs diffèrent, dans la région des faibles H.R., suivant le domaine de C considéré, [35]. Les "courbes t" sont toutefois indépendantes de la température d'adsorption.

BADMANN & al. en 1981 [62], ont aussi proposé une "courbe t" moyenne à partir d'un grand nombre de courbes expérimentales, valable pour une large gamme de matériaux indépendamment de la constante C (cf. fig. 92). Les valeurs qu'ils ont obtenues sont inférieures à celles de HAGYMASSY & al. dans le domaine des hautes H.R..

IV.3.5 - Comparaison entre résultats expérimentaux et "courbes t"

Nous allons comparer les "courbes t", donnant l'épaisseur statistique moyenne (t) du film d'eau adsorbée sur des adsorbants non poreux, en fonction de l'humidité relative (h), proposées par HAGYMASSY & al. [35] et BADMANN & al. [62], avec les courbes t = t(h) obtenues expérimentalement pour chacun de nos matériaux (où t est calculée suivant la formule du § IV.3.3, $V_{ads.}(h)$ et $S_{S\ B.E.T.}$ étant obtenus à partir des isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau).
Nous choisirons parmi les courbes proposées par HAGYMASSY & al., celles obtenues sur des matériaux non poreux pour lesquels les interactions adsorbant/adsorbat sont équivalentes, d'un point de vue énergétique, aux interactions eau/pcd ou béton. Ceci sera réalisé dans le cas où la constante C du couple eau/adsorbant non poreux sera similaire à celle calculée par la méthode B.E.T. à partir de nos isothermes expérimentales d'adsorption sur pcd et bétons (cf. tableau 26).
Dans la référence [35], les auteurs donnent la fonction n = n(h). Nous multiplierons cette relation par $\mathfrak{T}_m$ = 3 Å, conformément à ce qu'ils préconisent, afin d'obtenir la "courbe t".

Cette comparaison révèle une concordance parfaite, au moins jusqu'à H.R. = 63,2 %, entre "courbe t" et résultats expérimentaux.
La figure 92 illustre la coïncidence, pour H.R. ≤ 63,2 %, entre la "courbe t" proposée par HAGYMASSY & al. et les résultats expérimentaux, illustrés par 4000 CO pour les matériaux ordinaires et par 4000 BH pour les matériaux T.H.P..
Nous pouvons en conclure qu'au-dessous de H.R. = 63,2 % nos courbes t = t(h), aussi bien que la "courbe t" proposée par HAGYMASSY & al. donnent l'épaisseur du film d'eau adsorbée, pour nos matériaux.
A partir de nos expériences sur pcd ou sur bétons durcis, nous avons ainsi accès à des isothermes d'adsorption universelles.
Dans ce domaine d'H.R., l'augmentation de l'H.R. se traduit par une augmentation de la teneur en eau dans le matériau qui équivaut statistiquement à une augmentation d'épaisseur d'un film d'eau qui serait adsorbé sur la surface solide comme sur un adsorbant non poreux.

Au-dessus de H.R. = 63,2 %, il semble tout à fait justifié d'adopter la "courbe t" proposée par HAGYMASSY & al.. C'est ce que nous ferons en particulier pour la détermination de la distribution des tailles de pores de nos matériaux par la méthode "B.J.H." (cf. § IV.6).
Dans ce domaine d'H.R., les quantités adsorbées correspondant aux courbes expérimentales des matériaux ordinaires sont plus importantes que celles que l'on obtiendrait sur un matériau non poreux. Ce décrochement marque une apparition importante de condensation capillaire qui provoque un remplissage en volume (éventuellement partiel) du réseau poreux par la phase liquide.
Pour les matériaux T.H.P., nous ne notons pas de décrochement pour H.R. = 63,2 %. Ceci signifie que le volume important qui se remplit à H.R. = 63,2 %, c'est à dire aux environs de $r_p \approx$ 30 Å, pour les matériaux ordinaires, est visiblement absent (ou tout au moins réduit) sur la distribution poreuse des matériaux T.H.P. (cf. § IV.6). Au contraire, avec les matériaux T.H.P., l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée se voit limitée par la taille des pores (la courbe expérimentale passe au-dessous de la "courbe t").

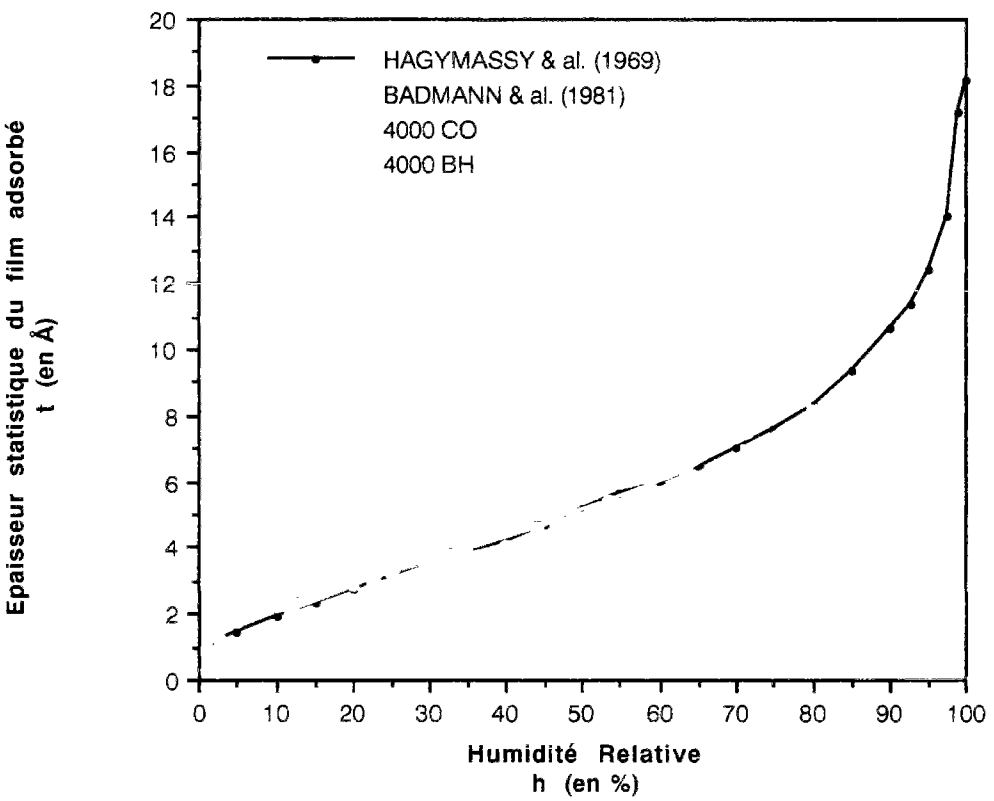


fig. 92 : Comparaison entre les courbes t=t(h) correspondant aux expériences **4000 CO** et **4000 BH** (Série n° 2), et les "courbes t" de la littérature obtenues dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur des adsorbants non poreux.

Nous pouvons illustrer par la méthode du "t plot" (utilisée par BRUNAUER et inspirée de la "méthode t" de DE BOER [165], pour l'évaluation de la microporosité, [35], [62], [78], [93]) qu'une description du phénomène d'adsorption sous la forme $V_{ads.} = t.S_S$ est admissible, dans le domaine H.R. ≤ 63,2 %.
Traçons $V_{ads.} = f(t)$, où $V_{ads.}$ est obtenu à partir des isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau et où (t) est donnée par la "courbe t".

Pour chacun de nos matériaux, nous obtenons une droite, au moins jusqu'à H.R. = 63,2 %, dont la pente a quasiment la même valeur (en $m^2.\ g^{-1}$) que (S_S) calculée par la méthode B.E.T. (cf. fig. 93 et 94).
Nous démontrons par là la validité de la description adoptée et l'exactitude de la surface spécifique calculée par deux méthodes différentes (B.E.T. et "t plot").

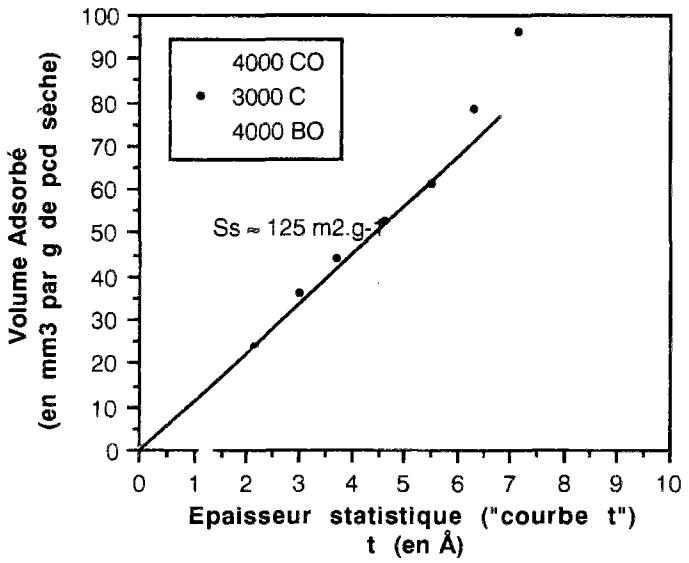


fig. 93 : "t plot" correspondant aux matériaux ordinaires.

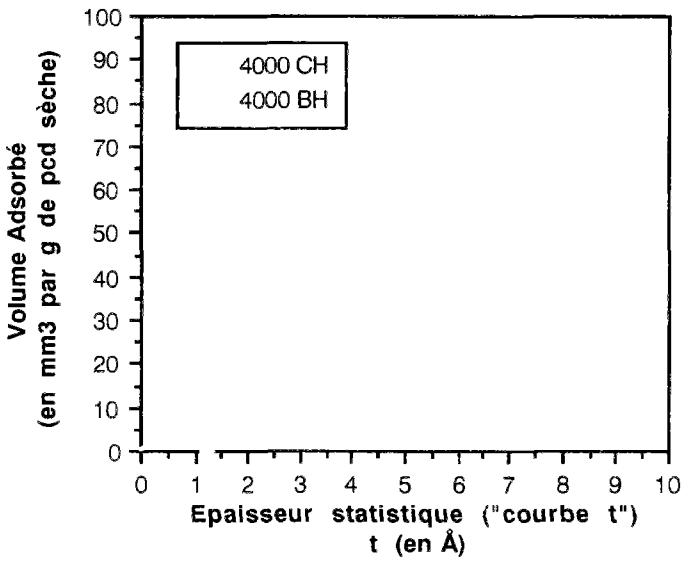


fig. 94 : "t plot" correspondant aux matériaux T.H.P..

IV.4 - Détermination de la porosité volumique totale

L'examen rapide des isothermes de désorption/adsorption d'eau permet déjà d'obtenir des renseignements sur la porosité des matériaux testés.

Il est possible, en particulier, de calculer une porosité volumique totale (n), en %, de la manière suivante :

$$n = V_{dés.}(h=1) \cdot \rho_{apparente} \cdot 100$$

où $V_{dés.}(h=1)$: volume adsorbé d'eau liquide déterminé à partir de l'isotherme expérimentale de désorption pour h = 1, que l'on suppose être le volume nécessaire pour saturer les pores (en $cm^3.g^{-1}$),

$\rho_{apparente}$: masse volumique apparente du matériau mesurée par porosimétrie au mercure et par pycnométrie à l'eau selon la norme NF ISO 5017 (en $g.cm^{-3}$).

Lorsque nous ne disposions pas de la valeur de $V_{dés.}$ pour h = 1, nous avons pris la valeur correspondant à h = 0,904.

Les résultats obtenus avec nos matériaux sont répertoriés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	$\rho_{apparente}$ (en $g.cm^{-3}$)	$V_{dés.}(h=1)$ (en $mm^3.g^{-1}$)	n (en %)
1	**C**	1,71	204,97	35,05
2	**CO**	2,02	142,28	28,74
2	**CH**	2,29	83,89	19,21
1	**B**	2,27	42,30	9,60
2	**BO**	2,42	38,08	9,22
2	**BH**	2,53	27,23	6,89

tableau 30 : Porosité volumique totale (n), calculée à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau pour nos matériaux, âgés d'un an et demi.

Si nous considérons que l'essentiel de la porosité relative aux hydrates C-S-H se situe dans le domaine $r_p \leq 50$ Å (cf. § IV.6 et fig. 95 et 96), c'est à dire qu'elle correspond à $V_{dés.}(h \approx 0,76)$, nous obtenons alors que cette porosité vaut :
pour "C" : 27,9 %,
pour "CO" : 26,7 %,
pour "CH" : 18,8 %.

Nous retrouvons ainsi, pour les pcd ordinaires, un résultat identique à celui du modèle de POWERS & BROWNYARD, [166] (cf. Deuxième Partie, Chap. III), à savoir une porosité intrinsèque au gel C-S-H de 28 %.
Par contre, nous voyons que la pcd T.H.P. présente une masse d'hydrates moins poreuse, qui correspond à une morphologie différente des C-S-H (globalement plus compacte et plus amorphe que dans le cas des matériaux ordinaires, cf. Chap. II). Dans les matériaux T.H.P., la structure poreuse à l'échelle des hydrates est différente, cf. § IV.6).

IV.5 - Détermination du rayon poreux moyen

Il est possible aussi de calculer le rayon poreux moyen ($r_{pmoy.}$), correspondant à l'espace poral de nos matériaux exploré par sorption d'eau.

Si l'on suppose que les pores sont cylindriques de rayon moyen ($r_{pmoy.}$) et de longueur (l), leur surface latérale constitue la surface spécifique (S_S) et leur volume constitue le volume poreux total (V_p).

(S_S) et (V_p) représentant naturellement les valeurs accessibles par la méthode d'investigation considérée, il s'agit dans le cas présent des valeurs accessibles aux molécules H_2O et déterminées à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau.

Nous pouvons alors écrire :

$$S_S = 2 \cdot \pi \cdot r_{pmoy.} \cdot l$$
$$V_p = \pi \cdot (r_{pmoy.})^2 \cdot l$$

d'où $$r_{pmoy.} = \frac{2.V_p}{S_S} = \frac{2.V_{dés.(h=1)}}{S_{S\ B.E.T.}}$$

La valeur moyenne ainsi obtenue sera d'autant plus significative que la porosimétrie du matériau sera plus homogène.

Les résultats obtenus avec nos matériaux sont répertoriés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	$S_{S\ B.E.T.}$ (en $m^2.g^{-1}$)	$V_{dés.(h=1)}$ (en $mm^3.g^{-1}$)	r_{pmoy} (en Å)
1	**C**	123	204,97	33
2	**CO**	83	142,28	34
2	**CH**	85	83,89	20
1	**B**	25	42,30	33
2	**BO**	20	38,08	38
2	**BH**	20	27,23	28

tableau 31 : Résultats des calculs de rayon poreux moyen ($r_{pmoy.}$) effectués sur nos matériaux, âgés d'un an et demi, à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau.

Notons, à titre indicatif, qu'en prenant $S_{S\ ARA.}$ (cf. § IV.2.11) au lieu de $S_{S\ B.E.T.}$ dans ce calcul, nous trouvons, par exemple pour l'expérience 1000 B, $r_{pmoy.}$ = 21 Å.

IV.6 - Détermination de la porosimétrie et de la surface spécifique par la méthode B.J.H.

La détermination de la distribution des tailles de pores de nos matériaux est possible car les isothermes obtenues sont de type IV.

IV.6.1 - Description de la méthode

Dans le cadre des expériences d'adsorption/désorption gazeuse sur des poreux, la méthode la plus utilisée pour le calcul de la distribution des tailles de pores du matériau, dans le domaine des mésopores (20 < d < 500 Å), est celle qui fut proposée par BARRETT, JOYNER et HALENDA, en 1951 (méthode B.J.H.), [151].
Toutefois, ce type d'analyse, classique avec l'azote à T = 77 K, a été peu pratiqué avec H_2O, vu la plus grande difficulté des expérimentations.

C'est cette méthode que nous allons appliquer pour déterminer les répartitions poreuses de nos pcd et bétons, dans le domaine des mésopores (20 < d < 500 Å), à partir des isothermes de désorption/adsorption hydrique obtenues expérimentalement.

Le calcul est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption en admettant que :

- celle-ci représente l'équilibre de condensation capillaire et que le rayon du ménisque est donné par l'équation de KELVIN-LAPLACE,
- les pores sont cylindriques de rayon (r_p),
- les parois des pores sont tapissées d'une couche multimoléculaire d'H_2O dont l'épaisseur (t) dépend de la pression relative d'équilibre.

Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées en divisant la branche de désorption en intervalles de h.

A chaque intervalle, on suppose que la quantité d'eau désorbée provient de :

- la vidange d'une catégorie de pores de rayon moyen (r_p), (où l'eau était condensée par capillarité),
- la diminution de l'épaisseur (t) de la multicouche adsorbée sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire (ie pores de rayon $r > r_p$).

La connaissance de la quantité désorbée, de t, de r_p et l'hypothèse de forme des pores permettent de calculer par récurrence l'aire et le volume correspondant à chaque catégorie de pores.
La sommation de ces valeurs donne la surface spécifique cumulée ($S_{S\ cum.}$) et le volume poreux cumulé ($V_{p\ cum.}$).

Ainsi, à l'étape n, qui a lieu entre h_{n-1} et h_n, les différents paramètres se calculent de la manière suivante :

1) l'équation de B.J.H., simplifiée par PIERCE, [163], donne le volume poreux $(V_p)_n$ dû aux pores de rayon moyen $(\mathbf{r_p})_n$ libérés de leur condensat (entre les deux H.R. considérées) :

$$V_{p_n} = \frac{\mathbf{r}_{p_n}^2}{(\mathbf{r}_{k_n} + (\Delta t)_n)^2} \cdot \left[(\Delta V_{dés.})_n - (\Delta t)_n \cdot \sum_{j=1}^{n-1} A_{p_j} \right]$$

avec
- V_p : volume poreux,
- t : épaisseur de la couche multimoléculaire adsorbée (donnée en fonction de h par HAGYMASSY & al. pour $\mathcal{T}_m$ = 3 Å, cf. § IV.1.1 et IV.3),
- r_k : rayon de KELVIN (donné en fonction de h par KELVIN-LAPLACE pour T = 296 K, cf. § IV.1.2),
- r_p : rayon poreux (donné en fonction de h par $r_p(h) = r_k(h) + t(h)$, cf. § IV.1.3),
- A_p : surface interne des pores supposés cylindriques (donnée en fonction de h par : $A_p = 2.V_p/\mathbf{r_p}$),
- $V_{dés.}$: volume adsorbé d'eau liquide déterminé à partir de l'isotherme expérimentale de désorption, en fonction de h.

Les termes en caractères gras indiquent des valeurs moyennes définies par :

$$\mathbf{x_n} = \frac{x_n + x_{n-1}}{2}$$

(ceci s'applique avec $x = r_k, t, r_p$).

Les variations (Δx) se calculent par :

$$(\Delta x)_n = x_{n-1} - x_n$$

et représentent la diminution du paramètre x entre h_{n-1} et h_n (ceci s'applique avec x = t, $V_{dés.}$, $\mathbf{r_p}$).

2) la surface interne des pores de rayon moyen $(\mathbf{r_p})_n$ supposés cylindriques est donnée par :

$$A_{p_n} = \frac{2.V_{p_n}}{\mathbf{r}_{p_n}}$$

3) les valeurs cumulées s'écrivent :

$$S_{scum} = \sum_{j=1}^{n} A_{p_j}$$

$$V_{pcum} = \sum_{j=1}^{n} V_{p_j}$$

La méthode B.J.H. est considérée comme applicable dans le domaine des mésopores où la condensation (ou l'évaporation) capillaire est possible, ie pour h > 0,228, ce qui correspond environ à $\mathbf{r_p}$ > 10 Å. Les résultats seront donc donnés pour 10 < $\mathbf{r_p}$ < 100-150 Å.

Dans le cas de la sorption d'azote, la méthode B.J.H. est applicable pour P/P_O > 0,42 (limite inférieure de la boucle d'hystérésis), ie pour $\mathbf{r_p}$ > 9 Å.

IV.6.2 - Surface spécifique et volume poreux cumulés

Comparons la surface spécifique cumulée ($S_{S\ cum.}$) et le volume poreux cumulé ($V_{p\ cum.}$), déterminés par application de la méthode B.J.H., avec respectivement, la surface spécifique ($S_{S\ B.E.T.}$) et le volume total liquide adsorbé $V_{dés.}(h=1)$, obtenus à partir des isothermes expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau (L.C.P.C.), pour nos matériaux.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	$V_{dés.}(h=1)$ (en mm^3 par g de pcd sèche) Isoth. Désorption	$V_{p\ cum.}$ (en mm^3 par g de pcd sèche) B.J.H.	$S_{S\ B.E.T.}$ (en m^2 par g de pcd sèche) Isoth. Ads. ($h \leq 0,33$)	$S_{S\ cum.}$ (en m^2 par g de pcd sèche) B.J.H.
1	**C**	204,97	191	123	140
2	**CO**	142,28	128	83	104
2	**CH**	83,89	68	85	87
1	**B**	203,36	188	122	139
2	**BO**	205,74	190	109	121
2	**BH**	127,24	113	92	100

tableau 32 : Comparaison de la surface spécifique cumulée ($S_{S\ cum.}$) et du volume poreux cumulé ($V_{p\ cum.}$), déterminés par application de la méthode B.J.H., avec respectivement, la surface spécifique ($S_{S\ B.E.T.}$) et le volume total liquide adsorbé $V_{dés.}(h=1)$, obtenus à partir des isothermes expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau (L.C.P.C.), pour nos matériaux âgés d'un an et demi.

Les valeurs fournies par la méthode B.J.H. diffèrent légèrement des valeurs de $S_{S\ B.E.T.}$ et de $V_{dés.}(h=1)$ (nous avons en effet, $V_{dés.}(h=1)/V_{p\ cum.}$ = 1,1 et $S_{S\ cum.}/S_{S\ B.E.T.}$ = 1,1).

Ceci était tout à fait prévisible dans la mesure où cette méthode donne les meilleurs résultats lorsque l'on a une hystérésis de type H1 qui correspond à des réseaux poreux sans difficulté d'accès (faible degré de "pore blocking", cf. § II.5.1, [162]). Par contre, pour les hystérésis de type H2, correspondant à la difficulté d'accès la plus grande dans la classification des boucles d'hystérésis (plus fort degré de "pore blocking"), il faut s'attendre à une divergence entre les paramètres calculés par la méthode B.J.H. et $S_{S\ B.E.T.}$ et $V_{dés.}(h=1)$.

IV.6.3 - Distribution des mésopores et des micropores

Les résultats de l'étude de la distribution poreuse peuvent être représentés par la courbe :

$$\frac{V_{p_n}}{\Delta r_{p_n}} = f(r_{p_n})$$

qui donne le volume poreux attribuable à chaque catégorie de pores de rayon compris entre $(r_p)_{n-1}$ et $(r_p)_n$.
Nous noterons cette courbe plus simplement : $\Delta V_p/\Delta r_p = f(r_p)$.

Les courbes obtenues pour nos pcd sont données dans la figure 95. Celles des bétons sont données dans la figure 96.

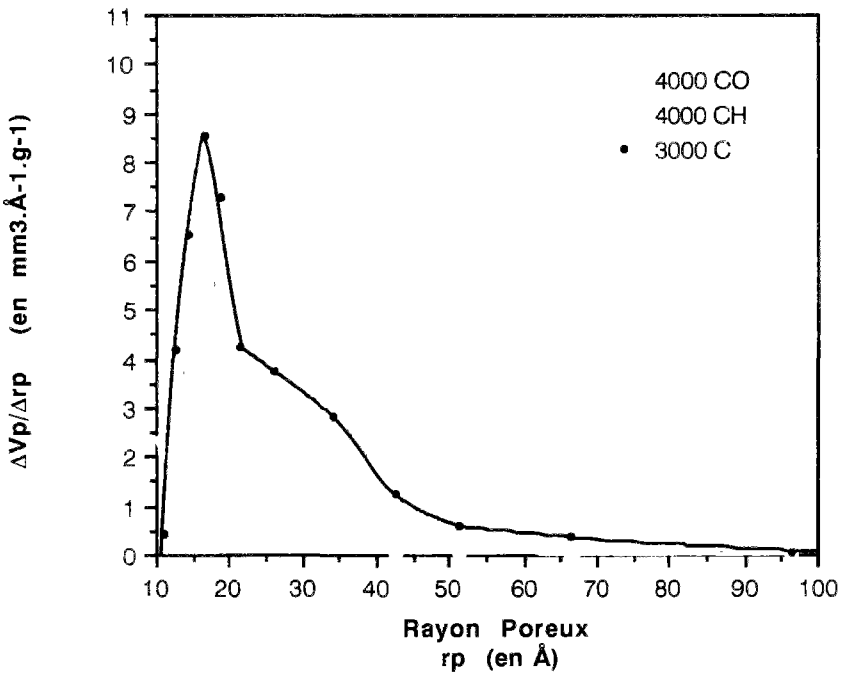


fig. 95 : Distributions poreuses déterminées par la méthode B.J.H., à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau, pour nos trois pcd.

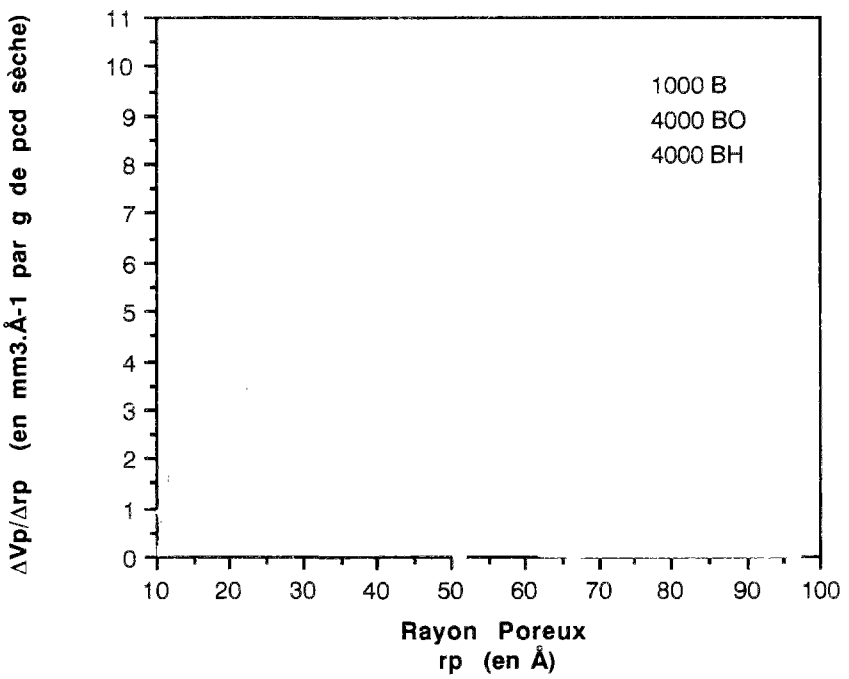


fig. 96 : Distributions poreuses déterminées par la méthode B.J.H., à partir des isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau, pour nos trois bétons.

Nous mettons en évidence, sur les distributions poreuses de nos matériaux, un pic dont le maximum se situe aux environs de r_p = 16,5 Å (obtenu pour h = 0,385). Plus précisément, le rayon poreux moyen ainsi que l'H.R. correspondant au maximum sont donnés, pour chaque formulation, dans le tableau suivant :

Série	Formulation	h	r_p pic (en Å)
1	**C**	0,385	16,5
2	**CO**	0,385	16,5
2	**CH**	0,385	16,5
1	**B**	0,330	14,3
2	**BO**	0,385	16,5
2	**BH**	0,440	18,8

tableau 33 : Rayon poreux (r_p) correspondant au maximum du pic de la distribution poreuse de nos matériaux obtenue par application de la méthode B.J.H. à nos isothermes expérimentales de désorption de vapeur d'eau.

Nous pouvons constater que la valeur du rayon correspondant au maximum du pic se rapproche de la valeur de $r_{pmoy.}$ quand la distribution obtenue tend vers une distribution monomodale, c'est à dire quand l'essentiel de la porosité se trouve dans un domaine de tailles très restreint.

IV.6.3.1 - Identification des modes poreux

A partir des résultats de sorption de vapeur d'eau, nous mettons en évidence le volume poreux relatif au gel C-S-H (interne à la masse d'hydrates). Les tailles caractéristiques qui apparaissent dans ce domaine sont indépendantes du rapport E/C de la formulation.
Les matériaux T.H.P. présentent une distribution de tailles de pores très étroite (pic = 16,5 Å) et monomodale, contrairement aux matériaux ordinaires qui présentent eux une autre zone poreuse importante entre 20 et 50 Å (pic ≈ 30 Å).
Les distributions de tailles obtenues, et les modes qu'il est possible d'identifier sur ces distributions, sont une caractéristique des hydrates formés.
Les distributions poreuses sont similaires, à cette échelle, entre pcd et bétons.

• Troisième mode poreux (pic ≈ 30 Å)

Ce mode caractérise sans doute une porosité relative au gel d'hydrates, plus particulièrement aux C-S-H externes, bien développés, fibreux ou alvéolaires, ... (types I et II).

• Quatrième mode poreux (pic = 16,5 Å)

Nous obtenons un pic identique pour toutes les formulations testées. Il correspond à la porosité interne aux amas d'hydrates et située entre les cristallites du gel C-S-H.
Ce mode correspond sans doute à la structure poreuse la plus fine présente dans la masse d'hydrates : pores situés entre les cristallites de C-S-H denses et amorphes (types III et IV) en particulier des C-S-H internes.

Nous retrouvons bien le pic situé aux environs de 18 ou 20 Å ,déterminé à partir de mesures de sorption sur des pcd, que citent de nombreux auteurs, [24], [25], [82].

La méthode B.J.H. perd sa signification au-dessous de r_p = 10 Å, cependant si on continue tout de même à l'appliquer pour des rayons plus faibles, on trouve un :

• Cinquième mode poreux : (pic ≈ quelques Å)

Il s'agit ici de la porosité interne au cristallite du gel de C-S-H, due aux molécules H_2O qui font partie intégrante du gel et qui se trouve entre les feuillets de silicates de calcium : ce sont les pores intra-cristallites ou inter-feuillets. Ce mode est aussi caractéristique des hydrates formés.

IV.6.3.2 - Comparaison avec d'autres méthodes

Si nous comparons nos résultats de sorption d'eau avec ceux de sorption d'azote (cf. fig. 67), nous remarquons l'excellente coïncidence du rayon correspondant au pic ($r_p \approx 17$ Å). Cependant, avec l'azote, les volumes poreux sont sous-estimés.

A titre comparatif, des mesures par thermoporométrie (cf. Quatrième Partie, Chap. I, § IV.1) ont aussi été réalisées sur la pcd "C". La distribution poreuse obtenue alors est donnée dans la figure suivante :

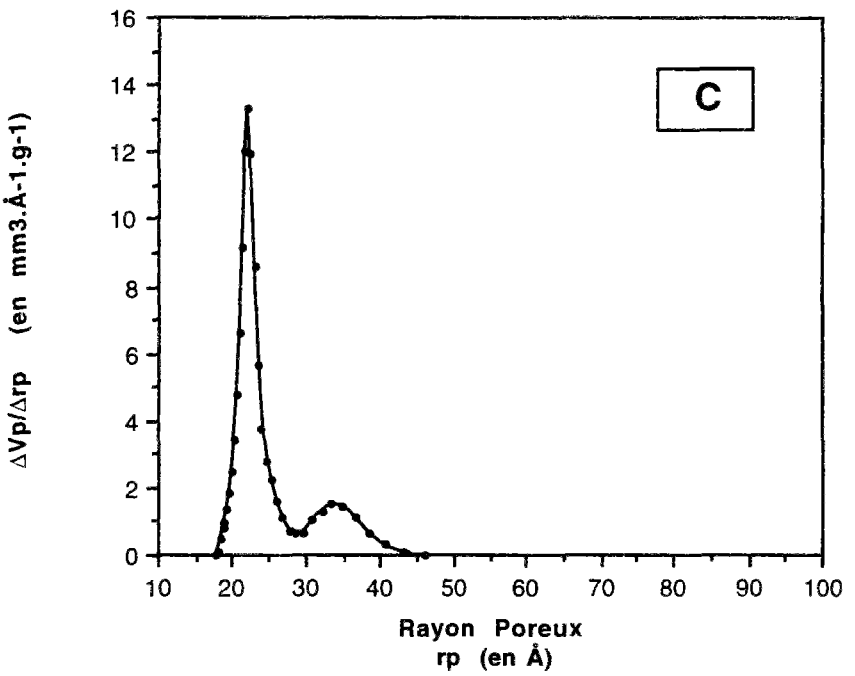


fig. 97 : Distribution poreuse correspondant à la pcd "C", déterminée par thermoporométrie.

Les résultats obtenus par thermoporométrie mettent en évidence un léger décalage des pics vers des tailles plus grandes (pics centrés sur $r_p = 22$ Å et 33,3 Å). Ce décalage n'est vraiment pas très grand, compte tenu de la différence radicale des deux méthodes d'analyse. En effet, tout d'abord la modélisation thermodynamique en thermoporométrie suppose des pores sphériques. De plus, il prend en compte les caractéristiques de l'eau pure, alors que la phase liquide des pores contient des ions, ce qui modifie la température de congélation.

Nos résultats sont aussi cohérents avec ceux de la littérature obtenus par S.A.X.S. ou S.A.N.S..

En effet, les divers auteurs trouvent sur leurs répartitions poreuses un pic correspondant à une dimension (à comparer avec notre diamètre) d'environ 40-50 Å, [52], [96].

IV.7 - Comparaison des différentes méthodes de caractérisation texturale utilisées

Comparons les résultats obtenus pour la surface spécifique S_S (en $m^2.g^{-1}$), sur nos pcd, dans le domaine $r_p > 40$ Å, avec les techniques de caractérisation texturale suivantes :

- la sorption d'azote à T = 77 K,
- la porosimétrie au mercure,
- la sorption de vapeur d'eau à T = 296 K.

Série	Formulation	B.J.H. (N_2) *MICROMERITICS*	Poro Hg L.C.P.C.	B.J.H. (H_2O) L.C.P.C.
1	**C**	8,62	14,30	14,83
2	**CO**	4,17	7,20	9,71
2	**CH**	0,44	0,70	0,99

tableau 34 : Comparaison des valeurs de surface spécifique (S_S) obtenues pour $r_p > 40$ Å, par différentes méthodes, sur nos pcd.

Dans ce domaine de tailles de pores, les résultats obtenus par les trois méthodes sont cohérents. En particulier, la porosimétrie au mercure semble donner une évaluation correcte de la participation des pores explorés à la surface spécifique du matériau.

IV.8 - Proportions volumiques des différentes gammes de pores

Comparons les volumes poreux correspondant aux deux domaines disjoints représentés par : **40 Å $< r_p < 60$ µm** et **$r_p \leq 40$ Å**.

Pour chaque matériau testé, le volume poreux correspondant à 40 Å $< r_p < 60$ µm est le volume cumulé directement mesuré par porosimétrie au mercure. Ce volume inclut donc le pic de porosité éventuellement visible par cette technique (centré sur $r_p \approx 100$ Å).

Le volume poreux correspondant à $r_p \leq 40$ Å est, quant à lui, donné par le volume total adsorbé obtenu à partir de l'isotherme de désorption hydrique pour $r_p = 40$ Å (ie h = 71,5 %). Ce volume poreux représente l'essentiel du pic (centré sur $r_p \approx 16,5$ Å) de la distribution des tailles de pores obtenue par application de la méthode B.J.H..

Les résultats chiffrés sont donnés, pour nos pcd, dans le tableau suivant :

Série	Formulation	V_p (en $mm^3.g^{-1}$) Poro Hg	V_p (en $mm^3.g^{-1}$) désorption H_2O	$V_p(Hg)/V_p(H_2O)$
1	**C**	76	160	0,48
2	**CO**	26	124	0,21
2	**CH**	7,5	82	0,09
		40 Å < r_p < 60 µm	$r_p \leq 40$ Å	

tableau 35 : Comparaison des volumes poreux (V_p) en fonction de la gamme de pores considérée pour nos pcd.

Nous voyons que le volume poreux correspondant à $r_p \geq 40$ Å, domaine exploré par la technique de l'intrusion de mercure, représente la moitié de celui correspondant à $r_p \geq 40$ Å, dans le cas de "C" (pcd classique). Il en représente moins de 10 %, dans le cas de la pcd T.H.P. "CH".

IV.9 - Porosité volumique totale correspondant à toute la gamme de pores

Nous allons calculer la porosité volumique totale correspondant à toute la gamme de pores, en faisant la somme de celle relative aux pores tels que 40 Å < r_p < 60 µm (porosimétrie au mercure) et de celle relative aux pores de rayon $r_p \leq 40$ Å (ie correspondant à $V_{dés.}(h = 0,715)$).

Série	Formulation	n(dés. H_2O) (en %) $r_p \leq 40$ Å	n(poro Hg) (en %) 40 Å < r_p < 60 µm	n (en %)
1	**C**	27,36	13,1	40,5
2	**CO**	25,05	5,2	30,3
2	**CH**	18,78	1,6	20,4
1	**B**	7,39	7,3	14,7
2	**BO**	6,38	5,8	12,2
2	**BH**	5,72	2,5	8,2

tableau 36 : Calcul de la porosité volumique totale (n) correspondant à toute la gamme de pores.

Ce calcul est beaucoup plus pertinent qu'une simple mesure par intrusion de mercure par exemple, dans le cadre d'une étude comparative de la structure poreuse de matériaux ordinaires et T.H.P.. Nous obtenons ainsi des résultats qu'il est possible de rattacher à des paramètres intrinsèques aux matériaux.

IV.10 - Topologie fractale

De récents résultats expérimentaux ont suggéré que le gel C-S-H aurait une structure fractale (autosimilaire). Cette donnée conduit à une nouvelle approche de la caractérisation structurale des pcd et des bétons durcis.
Nous allons examiner dans quelle mesure il est possible d'appréhender ce caractère fractal à partir des isothermes de sorption de vapeur d'eau.
Nous allons utiliser pour cela une modélisation, récemment proposée, de la condensation capillaire dans un espace poreux fractal.

L'équation de KELVIN-LAPLACE a été étendue au cas d'une structure fractale (YIN, 1991), en utilisant la distribution de tailles fractale équivalente p(r) :

$$p(r) \sim r^{2-D}$$

où r : rayon poreux (ici assimilé au rayon de KELVIN),
D : dimension de surface fractale.

L'intégration de l'équation de KELVIN-LAPLACE sur cette distribution donne au final, [137] :

$$V_{ads.} \sim [\ln 1/h]^{D-3}$$

où $V_{ads.}$: volume adsorbé,
h : humidité relative.

Nous allons maintenant voir si nous pouvons appliquer cette équation, correspondant à la condensation capillaire dans une structure fractale, à nos isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau.

Représentons graphiquement à cet effet, le volume d'eau adsorbée en fonction de ln (1/h) en coordonnées logarithmiques. La pente des droites mises en évidence donne, pour chaque formulation, la valeur de la dimension de surface fractale (D). Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

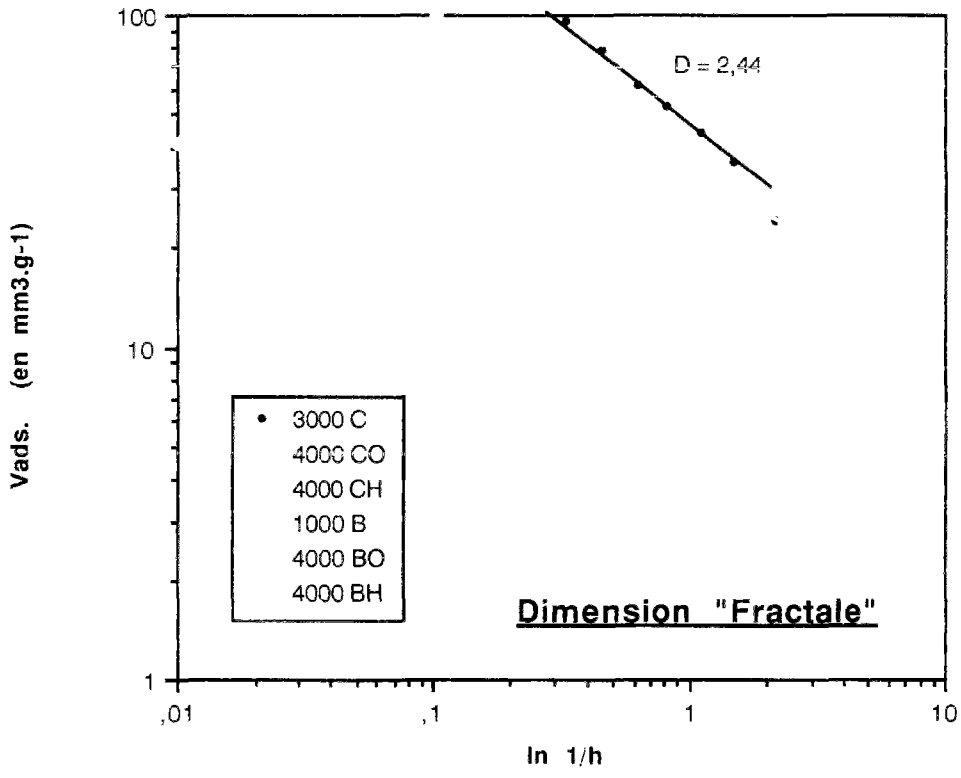


fig. 98 : Analyse fractale à partir des isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau, pour nos trois pcd et nos trois bétons durcis.

Les résultats mettent en évidence que nos isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau peuvent être modélisées avec la généralisation fractale de l'équation de KELVIN-LAPLACE dans le domaine $0,33 \leq h \leq 0,801$.

Les dimensions (D), de l'ordre de 2,5, que nous avons obtenues à partir de nos isothermes expérimentales de vapeur d'eau sont cohérentes avec les dimensions fractales que d'autres auteurs ont obtenues sur des pcd à partir d'une telle analyse [137], ainsi que par d'autres méthodes (S.A.X.S. et S.A.N.S).
Nous trouvons, conformément à la littérature, que D augmente quand le rapport E/C diminue :
D = 2,44 (pour "C"), D = 2,47 (pour "CO") et D = 2,59 (pour "CH"),
D = 2,44 (pour "B"), D = 2,48 (pour "BO", qui a un E/C réel compris entre 0,43 et 0,46) et D = 2,56 (pour "BH"). Mais, notamment pour les matériaux ordinaires, la différence n'est sans doute pas très significative. Aussi, pouvons nous dire que, pour nos matériaux ordinaires (d'âge > un an), la dimension de surface fractale calculée vaut environ 2,46. Tandis que pour nos matériaux T.H.P. (ie avec fumée de silice), D vaut en moyenne 2,58.
Toutefois, une bonne précision est difficile à obtenir dans la mesure où le domaine de fractalité est étroit.
Ces résultats fournissent une première évaluation de l'éventuelle application de l'analyse fractale aux isothermes de sorption de vapeur d'eau sur pcd et bétons durcis.
Pour avoir accès de manière rigoureuse à la dimension fractale du gel C-S-H, il serait nécessaire de tenir compte aussi dans la modélisation de l'adsorption multimoléculaire surfacique au moins pour les faibles valeurs de h.

IV.11 - Interprétation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel de l'eau en phase liquide (μ_l), retenue à l'intérieur du matériau est égal au potentiel chimique de l'eau en phase gazeuse, qui s'exprime en fonction de l'H.R.. Nous avons donc :

$$\mu_l \sim R.T. \ln h$$

D'autre part, l'isotherme d'adsorption expérimentale peut s'exprimer sous la forme : t = t(h), où

$$t(h) = \frac{V_{ads.}(h)}{S_{S\ B.E.T.}}$$

En exprimant la relation existant entre le potentiel chimique de l'eau du film adsorbé (μ_l) et l'épaisseur statistique moyenne de ce film (t), nous avons ainsi une interprétation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption (cf. fig. 99, pour l'expérience **1000 B**), pouvant conduire à l'évaluation de l'énergie de liaison (à comparer par exemple avec l'énergie de formation de la liaison Hydrogène qui vaut 18,85 $kJ.mol^{-1}$)

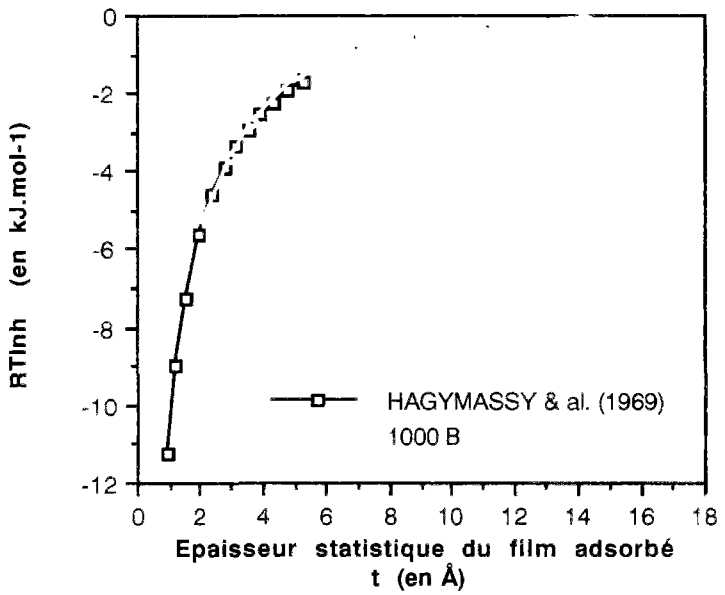


fig. 99 : Illustration de l'interprétation thermodynamique de l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau, pour l'expérience **1000 B**.

IV.12 - Energie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche

Les constantes énergétiques C calculées, dans le cas de l'adsorption d'eau, pour les 6 formulations sont tout à fait comparables et la moyenne vaut 16 (cf. tableau 37).
L'affinité des molécules H_2O pour la surface solide est donc la même pour chacun de nos matériaux.
La valeur de C n'est pas très élevée, ce qui est cohérent avec la forme de l'isotherme, laquelle ne montre pas une haute affinité (la pente à l'origine n'est pas infinie sur l'isotherme, ie existence d'une ordonnée à l'origine sur la droite B.E.T.).

D'après la théorie B.E.T. (cf. Annexe II), on a :

$$C \approx \exp(E_1 - E_L / RT)$$

ie $$E_1 - E_L \approx R.T. \ln C$$

avec E_1 : énergie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche (ie des molécules d'adsorbat sur la surface solide),
E_L : énergie molaire de liquéfaction (ou de vaporisation) de l'adsorbat,
C : constante B.E.T.,
R : constante des gaz parfaits,
T : température absolue à laquelle s'effectue l'adsorption.

Avec cette expression, nous pouvons donc calculer une enthalpie d'adsorption des molécules H_2O sur la surface solide de nos matériaux, à partir des constantes C déterminées lors de l'application de la méthode B.E.T. sur le domaine des faibles H.R. de nos isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau.
Cependant, C ne fournit pas une mesure quantitative de l'enthalpie d'adsorption, elle donne seulement une indication sur la grandeur de l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant.
Les enthalpies que nous allons calculer à partir des constantes C ne seront donc que des valeurs indicatives à considérer avec prudence. Celles-ci sont toutefois utiles pour l'analyse comparative des différentes formulations.

A.N. : T = 296 K
R = 8,3144 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ (cf. *Valeurs Numériques*)

Les résultats obtenus pour nos différents matériaux sont répertoriés dans le tableau suivant :

Série	Formulation	C	$E_1 - E_L$ (en $kJ.mol^{-1}$)
1	**C**	12	- 6,156
2	**CO**	21	- 7,493
2	**CH**	19	- 7,246
1	**B**	14	- 6,547
2	**BO**	16	- 6,824
2	**BH**	14	- 6,547

tableau 37 : Résultats des calculs d'énergie (chaleur) molaire d'adsorption des molécules H_2O sur la surface solide de nos matériaux, à partir des isothermes expérimentales d'adsorption de vapeur d'eau.

Nous pouvons comparer les énergies d'adsorption de l'azote et de l'eau sur la pcd.

Pour l'adsorption d'azote à $T_O = 77$ K, nous avons les constantes B.E.T. suivantes :
$C_O = 55,2$, pour "C",
$C_O = 71,9$, pour "CO",
$C_O = 59,9$, pour "CH".

D'après l'équation précédente, la constante B.E.T. (C_1) que l'on aurait obtenu pour une expérience pratiquée à $T_1 = 296$ K, est donnée par :

$$\ln C_1 = \frac{T_O}{T_1} . \ln C_O$$

ce qui nous donne $C_1 = 2,8$, pour "C",
$C_1 = 3,0$, pour "CO",
$C_1 = 2,9$, pour "CH".

Ces valeurs, comparées à celles obtenues dans le cas de l'eau, mettent en évidence que l'adsorption des molécules H_2O sur la surface solide de la pcd est bien plus énergétique que l'adsorption des molécules N_2. Autrement dit, H_2O a plus d'affinité pour cette surface solide que N_2 ; les liaisons entre l'eau adsorbée et la surface solide de la pcd seront d'autant plus fortes.

IV.13 - Conclusions

Ainsi, en utilisant différentes méthodes (porosimétrie au mercure et isothermes de sorption de vapeur d'eau, par exemple), nous parvenons à donner une description complète et précise de la microstructure de la pcd.
Les différentes approches convergent vers des résultats significatifs pour nos matériaux.
Par exemple, la description d'une microstructure présentant différents modes poreux à des échelles de plus en plus petites, illustre bien le caractère fractal du gel C-S-H, que l'on reconnait désormais volontiers pour la microstructure de la pcd et qui donne de cette dernière une image beaucoup plus réaliste.
Cette image va nous permettre de mieux comprendre le comportement hydrique observé, selon l'échelle à laquelle on regarde le matériau.

Références Bibliographiques du Chapitre III :

[4], [5], [15], [21], [22], [24], [25], [35], [52], [53], [56], [57], [62], [67], [75], [78], [81], [82], [93], [94], [95], [96], [97], [101], [102], [118], [126], [128], [133], [135], [137], [145], [151], [157], [160], [162], [163], [165], [166].

CHAPITRE IV

Analyse du Comportement Hydrique
- Application au Séchage des Structures -

I - INTRODUCTION

Nous allons maintenant nous consacrer au comportement hydrique de nos matériaux durcis, et en particulier, aux paramètres de transfert.
Ainsi, nous allons tout d'abord analyser les cinétiques relatives à nos expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, et calculer la diffusivité hydrique (D) en fonction de l'humidité relative, à partir des courbes obtenues.
D'autre part, nous calculerons aussi la "perméabilité" (k'), pour chacune de nos formulations, à partir de la formule de KATZ - THOMPSON.
Dans le cadre de ce chapitre, nous travaillerons également sur des éprouvettes de plus grandes dimensions, afin de pouvoir déterminer la répartition de la teneur en eau d'éprouvettes en cours de séchage.
Enfin, la mesure des déformations hygrométriques libres de nos matériaux durcis nous permettra d'évaluer de façon pertinente les déformations de retrait des pâtes et des bétons ordinaires et T.H.P..
Nous appliquerons notre analyse au cas du séchage des structures.

II - ANALYSE DES CINÉTIQUES EXPÉRIMENTALES DE DÉSORPTION ET D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU

II.1 - Introduction

Les recherches concernant les isothermes de sorption de vapeur d'eau sur des matériaux méso et microporeux, tels que les pcd ou les bétons durcis, sont très peu nombreuses.
Le peu de résultats relatifs à ce type d'expériences, parus dans la littérature, s'explique par le facteur dissuasif que constitue la longueur des essais, même sur des échantillons de faibles dimensions.
Aussi, bien que la modélisation des transferts d'humidité et de chaleur, dans les matériaux poreux, ait fait l'objet d'études depuis plus de 40 ans, l'expérimentation sur ces matériaux, qui permettrait de connaître la valeur des paramètres en jeu, reste-t-elle encore insuffisante.

En outre, l'intérêt des isothermes de sorption de vapeur d'eau publiées dans la littérature peut sembler, dans certains cas, limité.
En effet, devant les durées déconcertantes des paliers de mise à l'équilibre, les points que certains auteurs portent sur les isothermes sont souvent :
- soit, le résultat d'extrapolations à partir du début des courbes de mise à l'équilibre,
- soit, des valeurs obtenues à l'issue d'une exposition à l'H.R. voulue, lorsque l'écart entre deux valeurs successives, sur la courbe de mise à l'équilibre, atteint un seuil prédéfini ou lorsque l'on a atteint un temps prédéterminé,

et ceci, même si l'on est encore très loin de l'équilibre.
De plus, la diversité des protocoles expérimentaux adoptés n'autorise pas une comparaison pertinente des résultats et un regroupement en un ensemble cohérent, d'où l'on puisse tirer des conclusions applicables.

Il est difficile, dans de telles conditions, d'appréhender le comportement hydrique réel du matériau et de chiffrer par exemple les coefficients de transfert d'humidité.
Il apparaît donc primordial d'obtenir expérimentalement les cinétiques de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, et ce, à la fois sur des pcd et sur des bétons durcis, pour permettre une analyse complète (et la plus exacte possible) et afin de pouvoir en tirer les éléments qualitatifs, voire quantitatifs, indispensables à la compréhension et à une modélisation correcte du séchage des structures réelles.

Dans cette optique, au cours des expériences de désorption/adsorption de vapeur d'eau sur pcd et bétons durcis, qui nous ont permis d'obtenir les isothermes (analysées au Chapitre III), nous avons également suivi les cinétiques de transfert (pertes ou gains d'eau en fonction du temps, pour chaque palier d'H.R considéré).
Ce sont ces résultats que nous allons maintenant analyser.

II.2 - Cinétiques de désorption de vapeur d'eau

Les cinétiques (courbes de pertes relatives de masse en fonction du temps), obtenues expérimentalement au cours de la première désorption de vapeur d'eau, sont données, pour chacune des formulations, dans les figures 100 à 105.

Chaque courbe est le résultat des valeurs obtenues sur au moins deux échantillons pour les bétons, et au moins trois pour les pcd.

Le calcul des pertes relatives de masse a été effectué en prenant comme référence la masse des échantillons à H.R. = 90,4 % dans tous les cas, sauf pour les expériences 1000 B et 3000 C, où c'est la masse d'équilibre au départ de chaque palier qui est prise comme référence.
L'origine des temps est toujours prise au début de chaque palier.

Certaines courbes représentées n'avaient pas encore atteint leur palier d'équilibre au moment du tracé du graphique.

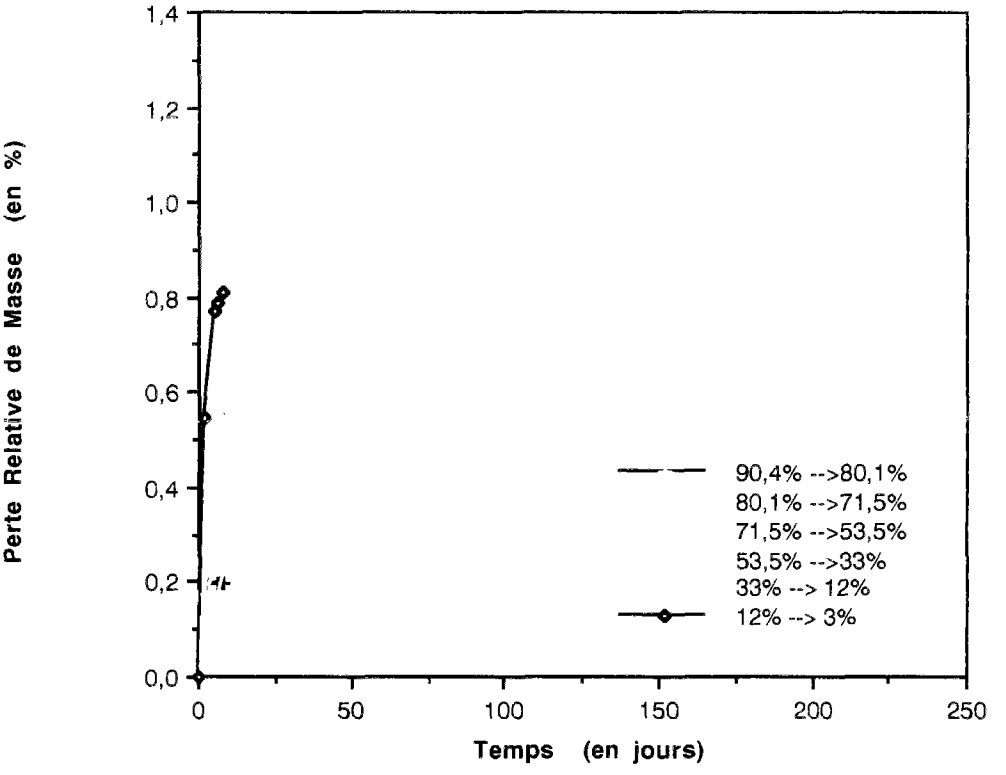


fig. 100 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **1000 B**.

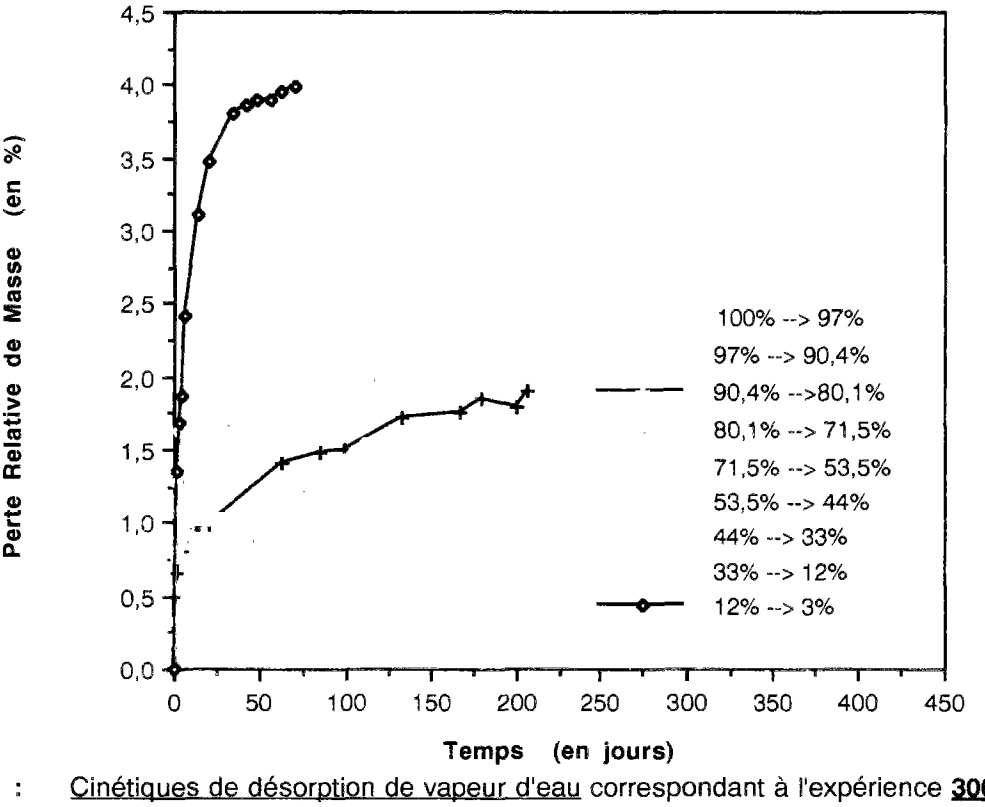


fig. 101 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **3000 C**.

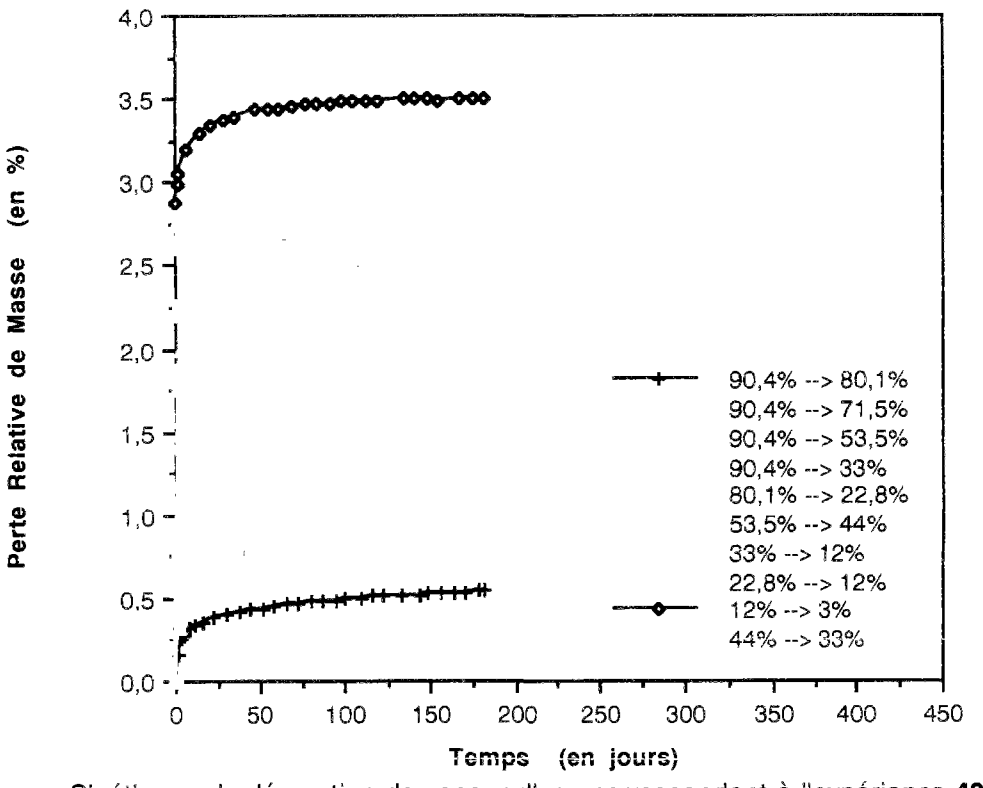


fig. 102 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 BO**.

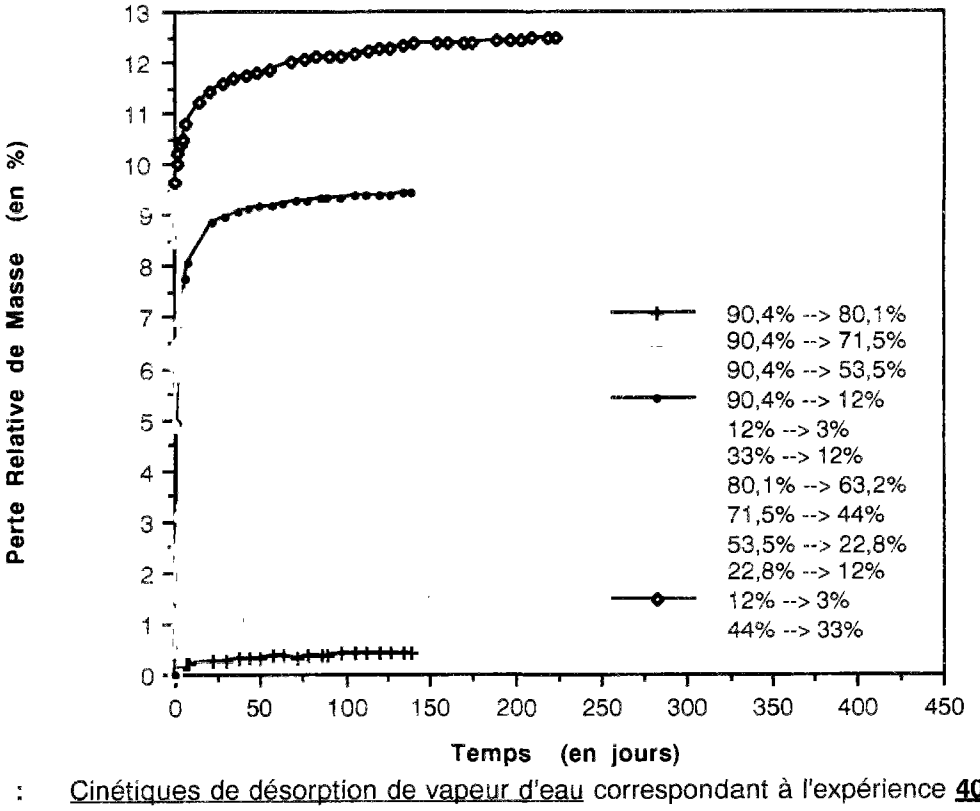


fig. 103 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 CO**.

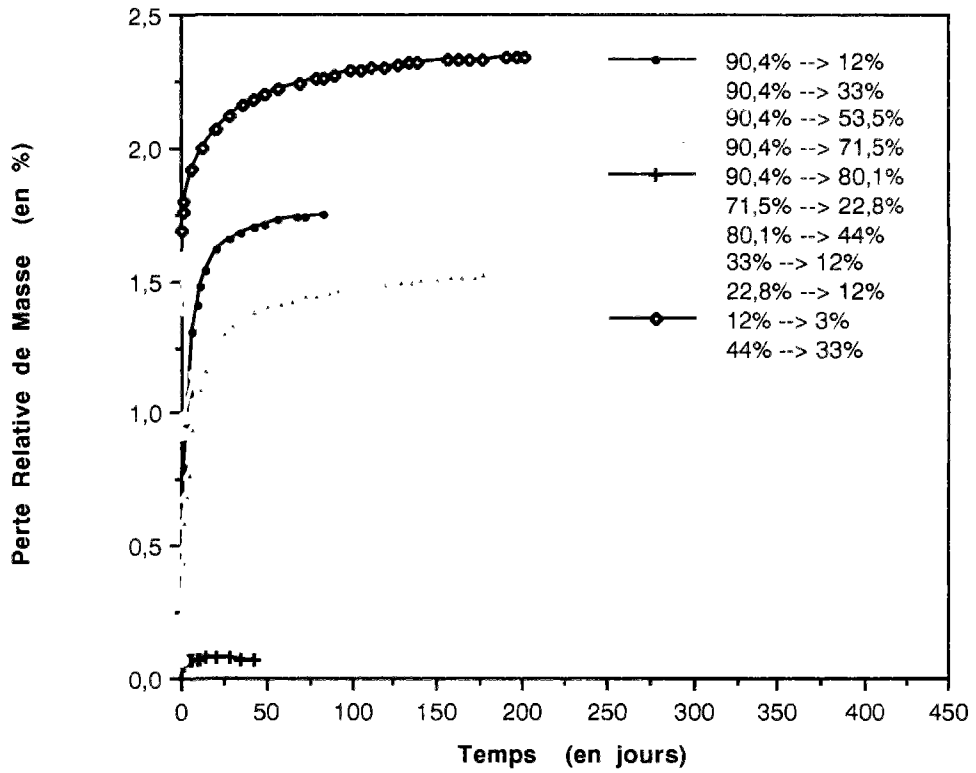


fig. 104 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 BH**.

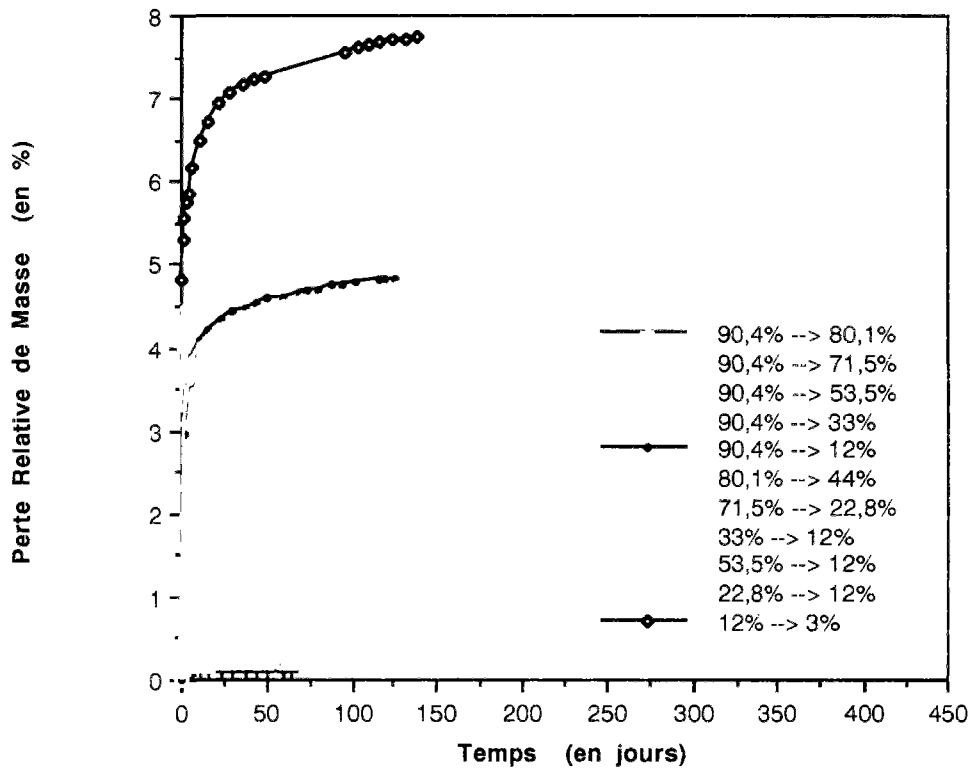


fig. 105 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 CH**.

Au regard des processus en jeu (diffusion), dont la lenteur est accentuée par le fait que les transferts ont lieu dans un matériau microporeux, on s'attend à ce que les cinétiques de désorption obtenues avec nos pcd et nos bétons soient très lentes (cf. Troisième Partie).

Ainsi, les courbes de pertes de masse suivies pendant plusieurs mois indiquaient toujours une évolution sensible ; la stabilisation de la masse des échantillons n'intervenant dans certains cas (notamment dans le domaine d'H.R. 63,2 % - 33 %) qu'au bout d'un an, voire plus tard.

• Aux H.R. intermédiaires :
Il faut garder présent à l'esprit, qu'au-dessous de H.R. = 76 %, les transferts mettent en jeu l'eau contenue dans la porosité relative aux hydrates et qu'à cette échelle les processus physico-chimiques accompagnant les mouvements d'eau ne peuvent qu'affecter la diffusion et en conséquence rendre difficile l'interprétation des résultats.
Les cinétiques de désorption sont ainsi particulièrement lentes dans le domaine 22,8 % < H.R. < 63,2 %, mais surtout entre 33 % et 44 %, et elles correspondent à une perte d'eau importante (la distribution des tailles de pores des matériaux présente un pic pour r_p = 16,5 Å, c'est à dire correspondant à H.R. = 38,5 %).
Le domaine des H.R. intermédiaires est une zone où les micropores et une partie des mésopores sont occupés par de l'eau liquide, les pores de taille supérieure étant occupés par la phase gazeuse. Des ménisques sont présents dans tout le réseau.
Le transport ne peut pas avoir lieu en phase liquide "capillaire" car le système liquide est interrompu par des pores déjà vidés. Le flux liquide est donc réduit à la migration des films adsorbés (dont l'épaisseur est inférieure à 20 Å). Le transfert doit donc s'effectuer majoritairement en phase gazeuse par diffusion, qui est déjà un processus plus lent.
D'autre part, les pores remplis d'eau sont un obstacle à cette diffusion gazeuse (la diffusion de l'air dans l'eau est cent fois plus lente). L'eau liquide contenue dans les pores gêne le transfert de la vapeur d'eau et donc l'avancée du front de séchage. Lors d'une diminution de 10 % de l'H.R., le temps caractéristique du processus de diffusion de l'humidité est de plusieurs mois lorsque le réseau est partiellement occupé par la phase liquide. L'occupation du réseau poreux par une phase "capillaire dispersée" est donc la configuration la plus pénalisante d'un point de vue cinétique pour les transferts d'humidité.
En outre, plus l'H.R. est basse, plus la taille des pores vidangés est petite et plus l'effet des parois sur la diffusivité augmente.
Au total, dans cette zone d'H.R., tout concourt à rendre les transferts encore plus lents que les transferts classiques en phase gazeuse.

• Aux très hautes H.R. :
Si l'échantillon est au préalable parfaitement saturé (second cycle de désorption), le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre à chaque étape de désorption n'est pas très long (environ 1 mois).
Ceci est valable jusqu'à H.R. = 80,1 % (cf. fig. 106).
Cette cinétique s'explique par le fait que les transferts peuvent s'effectuer essentiellement et aisément en phase liquide (sous l'effet des gradients), car la phase liquide "capillaire" est connexe dans les micropores et la majeure partie des mésopores, dans ce domaine d'H.R., et que les coefficients de transfert en phase liquide sont plus élevés qu'en phase gazeuse.
Toutefois, il s'agit ici d'un échange avec le milieu extérieur en phase vapeur, qui nécessite de ce fait une évaporation. Le processus est donc plus lent que dans le cas d'un échange sous forme liquide.
D'autre part, si l'échantillon n'est pas parfaitement saturé initialement (par exemple, matériau à faible rapport E/C non convenablement re-saturé après sa forte autodessiccation), on se trouve dans ce cas dans la même configuration (pénalisante) que celle pour les H.R. plus faibles où une partie importante des mésopores est dé-saturée et où l'on est en présence d'une phase "capillaire dispersée".

• Aux très faibles H.R. :
La diffusion en phase gazeuse peut se produire librement dans les pores non bouchés par l'eau liquide. Cependant, vu que nos matériaux sont microporeux, il est nécessaire de descendre très bas en humidité relative pour que les pores soient complètement vidangés.
En outre, lorsque l'on diminue l'H.R., on finit par toucher la couche monomoléculaire adsorbée. Le départ de cette eau adsorbée, fortement liée aux hydrates, provoque un collapsus.

Au cours des processus de désorption, les chemins hydriques suivis ne semblent pas affecter les valeurs d'équilibre, puisque les courbes issues de différents paliers tendent vers une même valeur d'équilibre, pour une H.R. donnée.

En outre, les résultats obtenus illustrent une excellente reproductibilité des mesures, car, au cours de paliers d'H.R. identiques, différents groupes d'échantillons donnent des courbes semblables, même dans le cas des bétons.

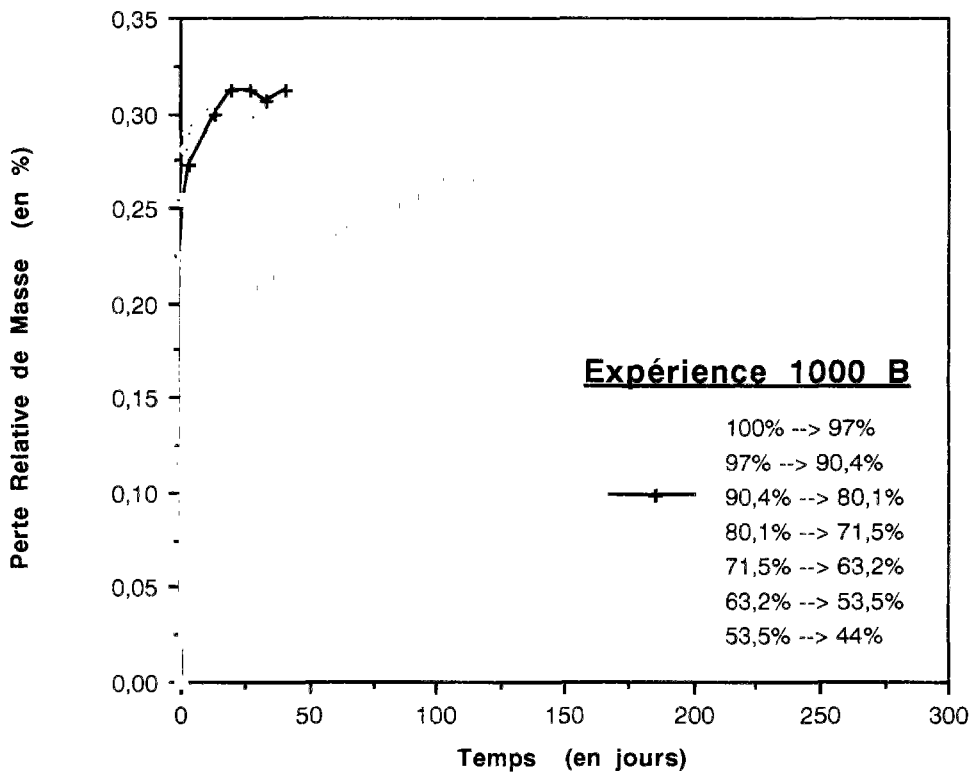


fig. 106 : Cinétiques de désorption de vapeur d'eau (2ème cycle) correspondant à l'expérience **1000 B**.

II.3 - Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau

Les cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau (courbes donnant les gains relatifs de masse en fonction du temps), à partir de H.R. ≈ 3 %, obtenues au cours de nos expériences, sont représentées, pour chacune des formulations, dans les figures 107 à 112.

Chaque courbe résulte des valeurs obtenues sur au moins deux échantillons pour les bétons, et au moins trois pour les pcd.

Le calcul des gains relatifs de masse a été effectué, dans tous les cas, en prenant comme référence la masse d'équilibre au départ de chaque palier.
L'origine des temps est toujours prise au début de chaque palier.

Certaines courbes représentées n'avaient pas encore atteint leur palier d'équilibre au moment du tracé du graphique.

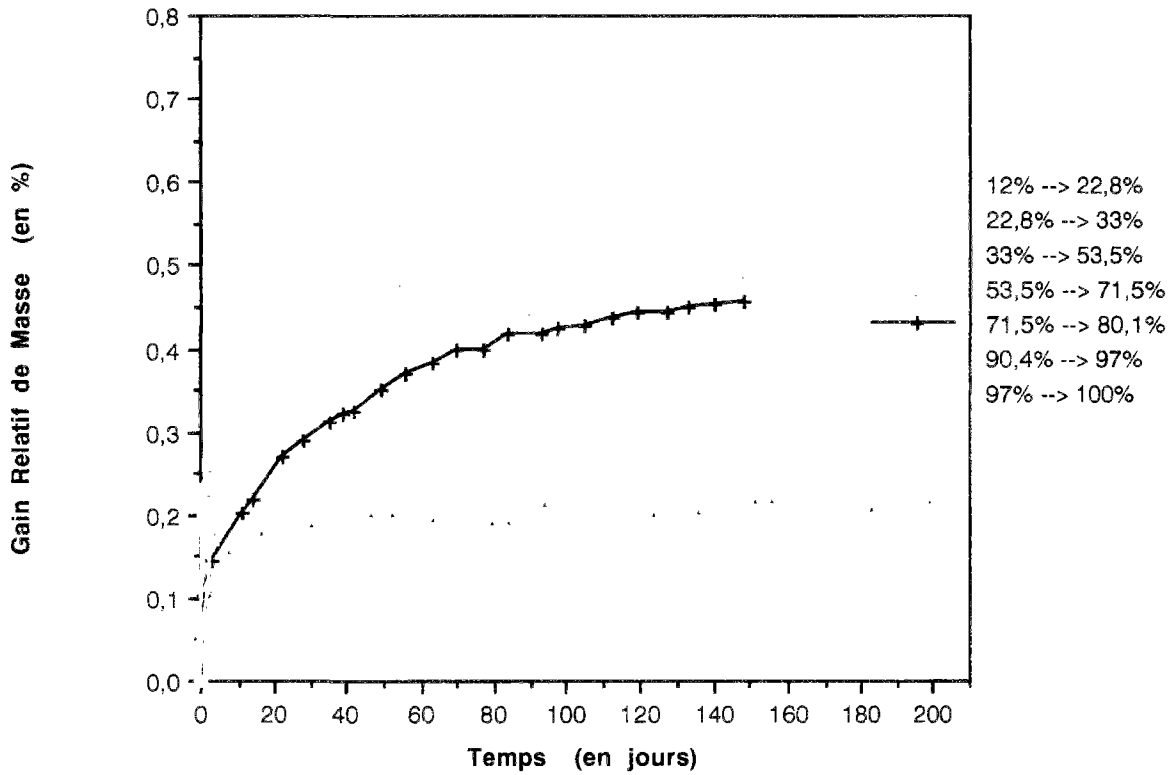


fig. 107 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **1000 B**.

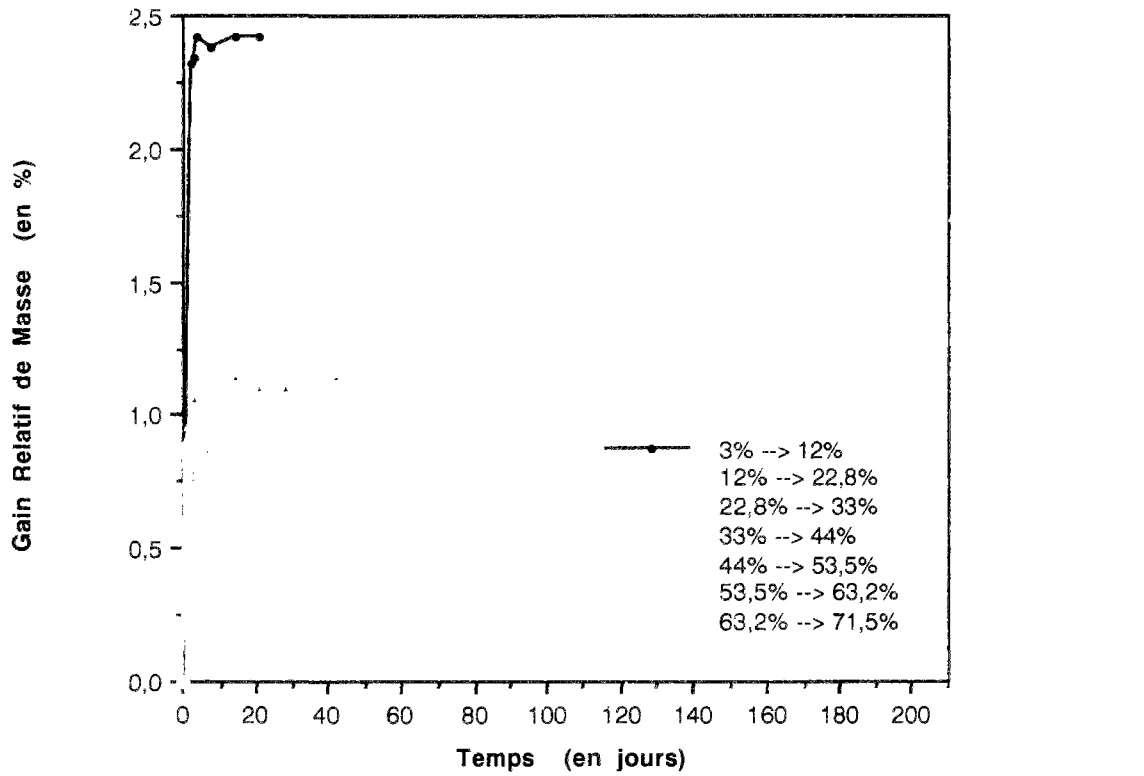


fig. 108 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **3000 C**.

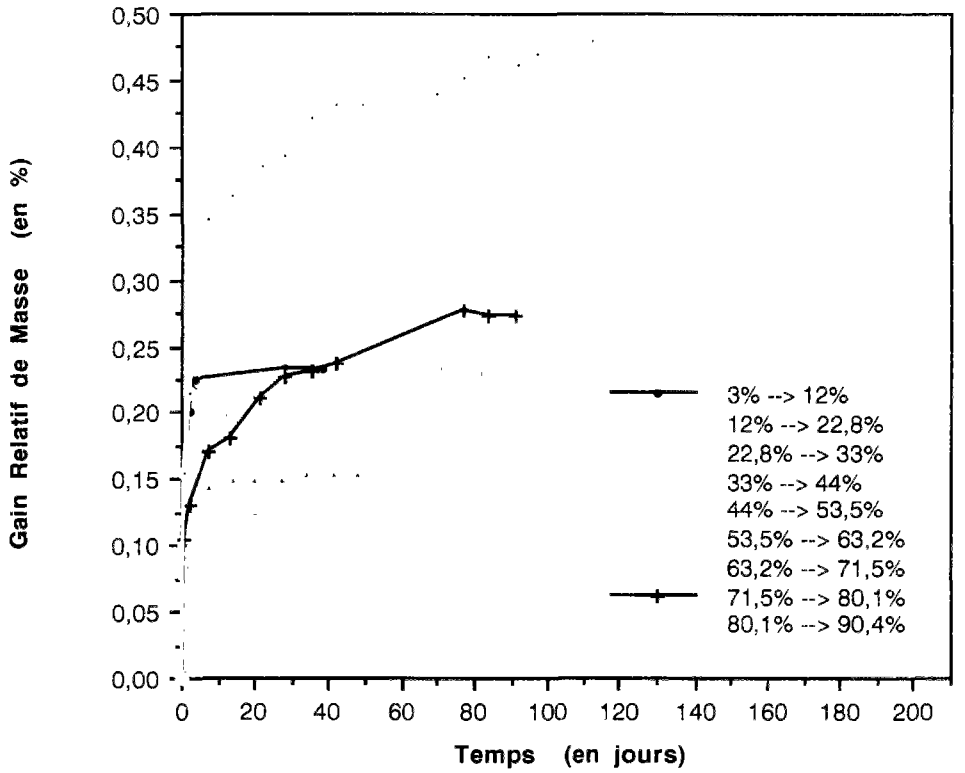


fig. 109 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 BO**.

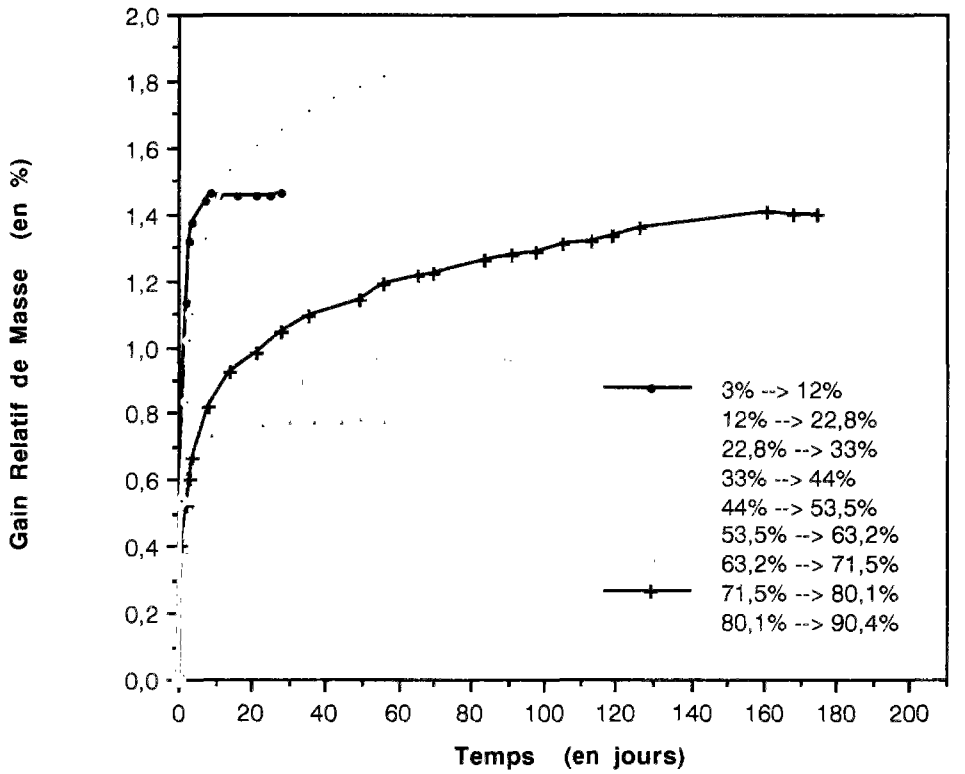


fig. 110 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 CO**.

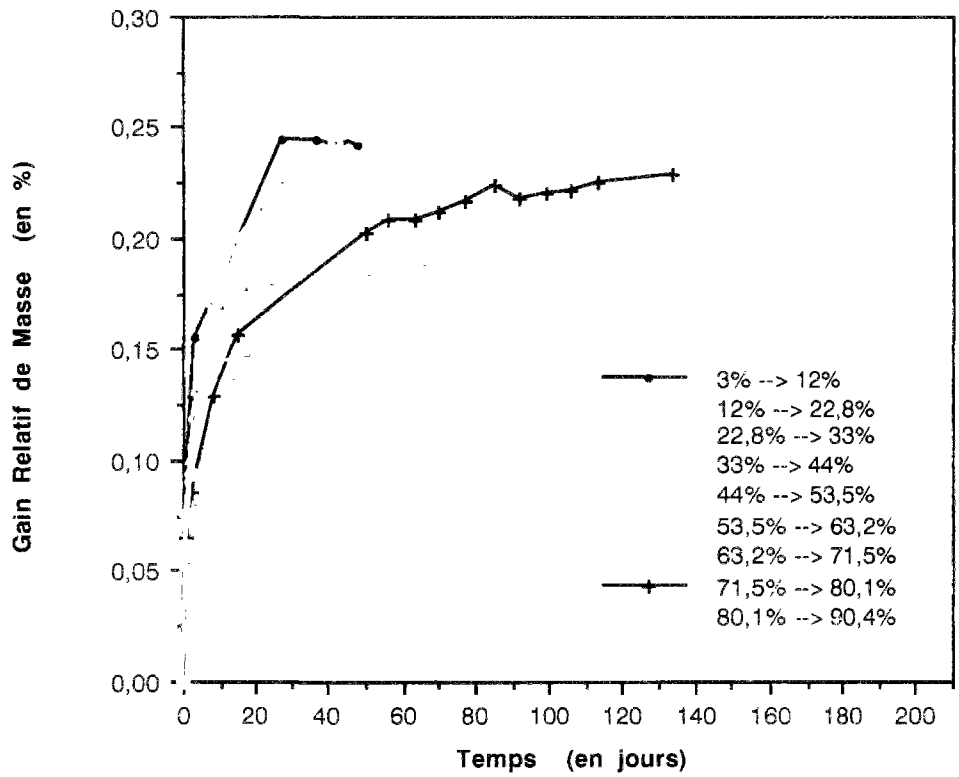


fig. 111 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 BH**.

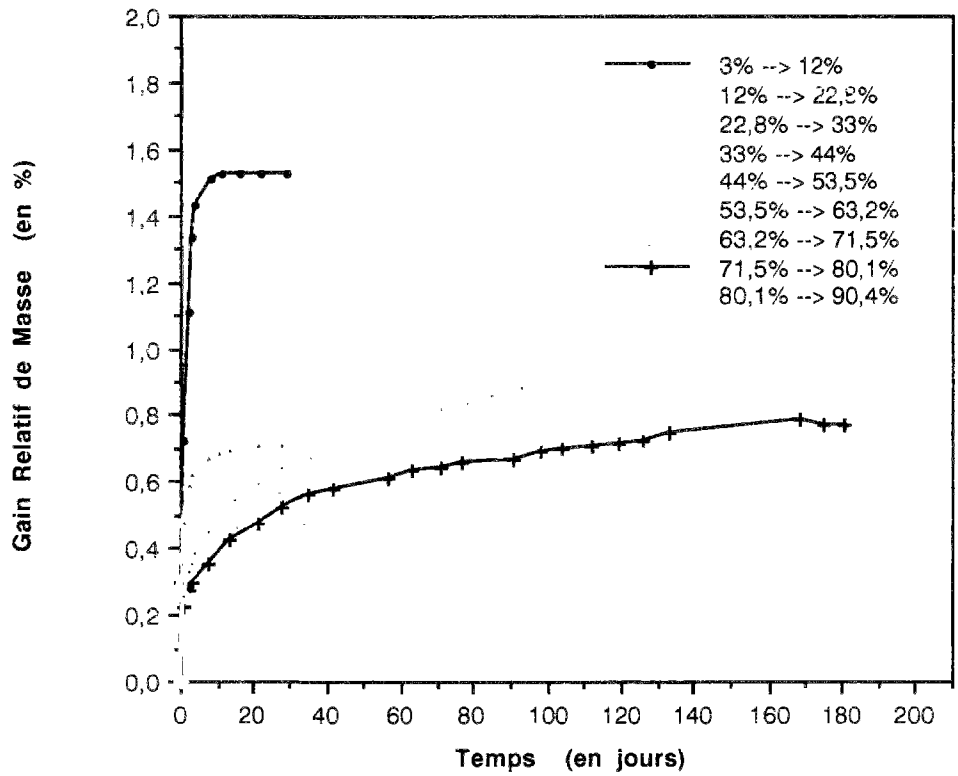


fig. 112 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau correspondant à l'expérience **4000 CH**.

A partir de H.R. = 3 %, pour tous les créneaux de 10 % réalisés, jusqu'à celui de mise en équilibre à H.R. = 63,2 %, l'obtention de l'état d'équilibre est très rapide. Celle-ci peut s'effectuer en quelques jours, et dans tous les cas, au bout d'un mois la masse des échantillons est stable.
Dans ce domaine d'H.R., les cinétiques d'adsorption sont totalement différentes des courbes obtenues en désorption. En effet, dans le cas de l'adsorption, si l'on suit pendant un mois la cinétique de mise à l'équilibre d'un échantillon, on distingue un palier tout à fait net, alors qu'en désorption, les pertes de poids sont croissantes même au bout de très longues échéances (plusieurs mois, voire un an).
Lors d'une augmentation de l'H.R. de 10 %, le temps caractéristique du processus de diffusion de l'humidité est dans ce cas inférieur à 1 mois. Ce régime est caractéristique du processus d'adsorption physique de couches de molécules H_2O sur une surface solide parfaitement accessible à la vapeur d'eau (les plus petits pores ne sont sans doute provisoirement pas accessibles à la vapeur d'eau à cause d'un collapsus).

Par contre, lorsque l'on a atteint H.R. = 63,2 %, (c'est à dire à partir du créneau 63,2 % --> 71,5 %), on note un changement de régime tout à fait net. On retrouve à partir de cette étape la même allure de courbe (et les mêmes temps caractéristiques) qu'en désorption.
En effet, nous avons vu, lors de la comparaison des courbes t=t(h) obtenues expérimentalement, avec les "courbes t" de la bibliographie (cf. Chap. III, § IV.3.5), qu'au delà de H.R. = 63,2 % les quantités adsorbées relatives aux courbes expérimentales étaient plus importantes que celles obtenues sur un matériau non poreux, à cause d'une apparition importante de condensation capillaire provoquant un remplissage partiel du réseau poreux par la phase liquide.
Les phases liquide et vapeur, dans le réseau poreux, se trouvent dans la même configuration (phase "capillaire dispersée") et l'on assiste aux mêmes processus de transfert, que lorsque l'on décrit l'isotherme de désorption. Cela se traduit sur les cinétiques d'adsorption, par le changement de régime enregistré.

Lorsque l'on décrit une isotherme d'adsorption, on peut donc identifier deux domaines d'H.R. pour lesquels les processus de transfert d'humidité dominants sont différents.

Les courbes correspondant à tous les cycles intermédiaires (adsorption à partir de H.R. = 12 %, 33 %, ..., 71,5 %) ne sont pas représentées, afin de limiter le nombre des graphiques.
Cependant, si nous considérons le cas d'une adsorption réalisée après la mise en équilibre à une H.R. intermédiaire, à l'issue d'une désorption par paliers (par exemple à partir de H.R. = 63,2 %, (cf. fig. 113, pour l'expérience 4000 CO), c'est à dire après une désorption partielle, cette adsorption se limite statistiquement à la formation et l'augmentation d'épaisseur d'un film sur la paroi des pores. La quantité adsorbée est faible, l'équilibre est atteint rapidement. Nous nous trouvons dans la zone où l'hystérésis est très importante. Cette branche de l'isotherme va rejoindre la courbe d'adsorption provenant d'H.R. $\approx$ 3 %.
Nous sommes dans la même configuration et les processus sont identiques au cas des faibles H.R., lors de l'adsorption à partir de H.R. $\approx$ 3 %.

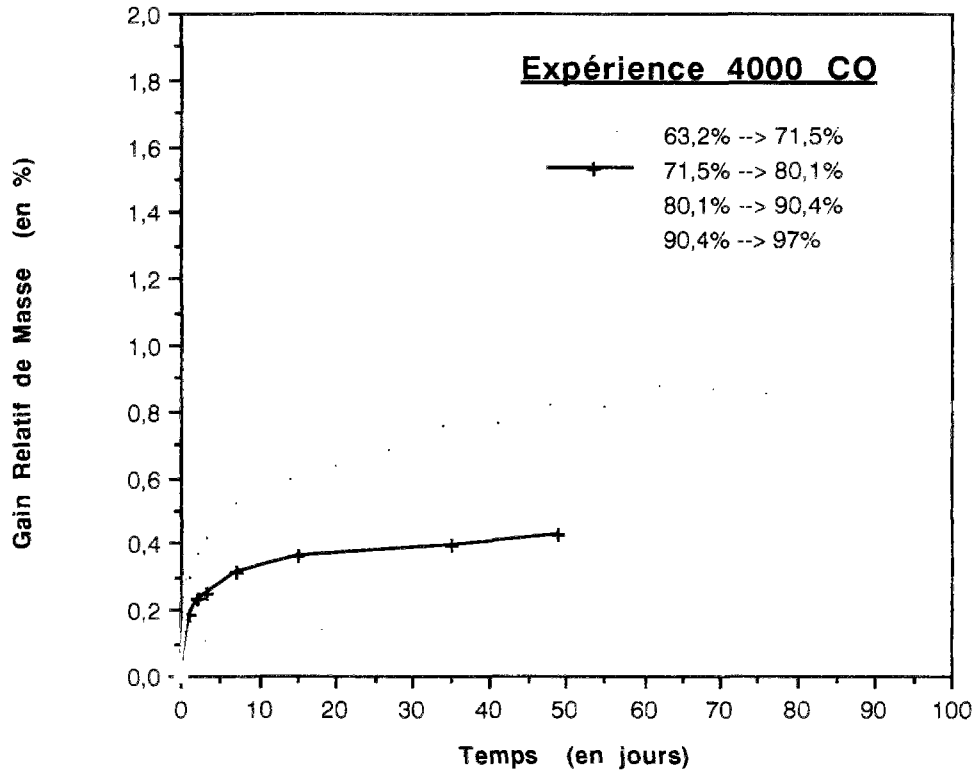


fig. 113 : Cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau, à partir de H.R. = 63,2 %, correspondant à l'expérience **4000 CO**.

II.4 - Calcul de la diffusivité hydrique (D) à partir des cinétiques expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau

II.4.1 - Position du problème

Si, au cours des essais de sorption de vapeur d'eau, on procède par petits paliers de H.R., on peut supposer que la diffusivité hydrique (D) du matériau va très peu varier dans chaque intervalle d'H.R. considéré.
On peut donc prendre comme hypothèse que, dans chaque intervalle $[h_0 ; h_1]$ correspondant à un palier expérimental (où l'écart d'H.R. est de l'ordre de 10 %), D = constante.

Plaçons-nous alors dans le cadre de l'un de ces paliers expérimentaux $[h_0 ; h_1]$.

En géométrie plane et dans le cas d'un transfert monodimensionnel, l'équation générale de transfert de masse en régime isotherme s'écrit (cf. Troisième Partie, Chap. III, § II.4.3) :

$$\partial_t W = \partial_x [D(W) . \partial_x W] \qquad (23)$$

Avec l'hypothèse D(W) = constante, cette équation va s'écrire :

$$\partial_t W = D . \partial_{xx} W \qquad (24)$$

où t : temps,
x : coordonnée spatiale,
W : teneur en eau massique,
D : diffusivité hydrique.

Considérons un échantillon de pcd ou de béton durci (milieu tridimensionnel supposé homogène) situé entre les plans x = 0 et x = L (plaque infiniment large et longue, d'épaisseur L) initialement en équilibre à une humidité relative h_0 et soumis à une humidité relative h_1 ($h_1 \neq h_0$).

L'échantillon, qui en pratique pourra être un disque dont l'épaisseur L (millimétrique) est suffisamment petite devant le diamètre (ø ≈ 10 cm) pour assurer un transfert quasi monodimensionnel, va donc être étudié sur l'intervalle [h_0 ; h_1] correspondant au palier expérimental décrit.

On a, pour ce palier, la configuration suivante (où J est le flux massique d'humidité) :

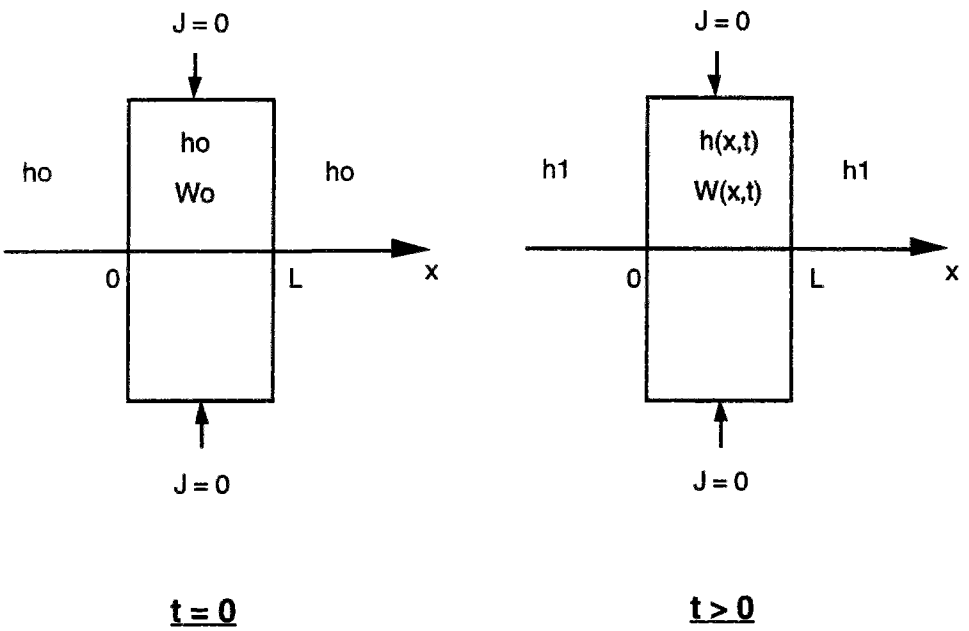


fig. 114 : Configuration correspondant à un échantillon initialement en équilibre à une humidité relative h_0 et soumis à une humidité relative h_1 ($h_1 \neq h_0$).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

pour t > 0, $W(x = 0, t) = W(x = L, t) = W_1$ (ie condition d'échange parfait)

Les conditions initiales sont :

pour tout x, $W(x, t = 0) = W_0(x) = W_0$

(t = 0 est donc l'origine du palier, W_0 et W_1 sont les teneurs en eau massiques d'équilibre au début et à la fin du palier, respectivement).

On se place ou bien sur l'isotherme de désorption, ou bien sur l'isotherme d'adsorption, de sorte que l'on ait, pour les valeurs d'équilibre, les relations bi-univoques suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} W_0 = W(h_0) \\ W_1 = W(h_1) \end{array} \right.$$

Posons
$$\left| \begin{array}{ll} f(x,t) & = W(x,t) - W_1 \\ f_0(x) & = W_0(x) - W_1 \\ F(t) = \displaystyle\int_0^L f(x,t)\, dx & \end{array} \right.$$

Résoudre l'équation (24) revient donc à trouver f(x,t) vérifiant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t f = D \,.\, \partial_{xx} f \\ \underline{C.L.} \;\; : \;\; f = 0 \;\; \text{aux bords.} \\ \underline{C.I.} \;\; : \;\; f = f_0 \;\; \text{pour } t = 0 \;\; \text{(Problème de DIRICHLET)} \end{array} \right. \qquad (25)$$

II.4.2 - Résolution du problème

Définissons alors pour $i \geq 0$:

$$e_i(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left[(2i+1).\frac{\pi.x}{L}\right] e^{-D.\left[(2i+1).\frac{\pi}{L}\right]^2.t}$$

$e_i(x,t)$ vérifie :

$$\left| \begin{array}{ll} \| e_i \| & = 1 \\ \partial_t e_i & = - D \,.\, [(2i+1)\pi/L]^2 \,.\, e_i \\ \partial_{xx} e_i & = - [(2i+1)\pi/L]^2 \,.\, e_i \end{array} \right.$$

La solution générale du système (25) s'écrit donc :

$$\underline{f(x,t) = \sum_{i=0}^{\infty} f_i \,.\, e_i(x,t)} \qquad \text{avec} \qquad f_i = \int_0^L f_0(x) \,.\, e_i(x,0) \,.\, dx$$

On a :

$$F(t) = \int_0^L f(x,t)\, dx = \int_0^L [W(x,t) - W_1]\, dx = \int_0^L W(x,t)\, dx - \int_0^L W_1\, dx$$
$$= \underline{W(t) - W_1 L}$$

où W(t) : teneur en eau massique globale dans toute l'épaisseur de l'échantillon de matériau à l'instant t.

et

$$F(t) = \int_0^L f(x,t)\,dx = \int_0^L \left[\sum_{i=0}^{\infty} f_i \,.\, e_i(x,t)\right] dx$$

$$= \frac{\sqrt{8L}}{\pi} \,.\, \sum_{i=0}^{\infty} \frac{f_i}{(2i+1)} \,.\, e^{-D\left[(2i+1)\frac{\pi}{L}\right]^2 \cdot t}$$

$$= \frac{8L}{\pi^2} \,.\, (W_0 - W_1) \,.\, \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \,.\, e^{-D\left[(2i+1)\frac{\pi}{L}\right]^2 \cdot t}$$

On a donc :

$$\frac{W(t) - W_0 L}{W_1 L - W_0 L} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \,.\, \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \,.\, e^{-D\left[(2i+1)\frac{\pi}{L}\right]^2 \cdot t}$$

Or,

$$\frac{W(t) - W_0 L}{W_1 L - W_0 L} = \frac{\left[\frac{m(t) - m_0}{m_0}\right] . 100}{\left[\frac{m_1 - m_0}{m_0}\right] . 100} = \frac{g_{0\text{---}>1}(t)}{g_{0\text{---}>1}(\infty)}$$

avec $g_{0\text{---}>1}(t)$: variation relative de masse globale (en %) lors du passage de h_0 à h_1, à l'instant t,

$g_{0\text{---}>1}(\infty)$: variation relative de masse globale (en %) lors du passage de h_0 à h_1, au bout d'un temps infini, c'est à dire entre les deux masses d'équilibre à h_0 et à h_1.

D'où :

$$\frac{g_{0\text{---}>1}(t)}{g_{0\text{---}>1}(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \,.\, \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \,.\, e^{-D.\left[(2i+1)\frac{\pi}{L}\right]^2 .t} \qquad (26)$$

Le premier membre de l'équation (26) peut être calculé directement à partir des courbes de cinétique de désorption ou d'adsorption obtenues expérimentalement au cours du palier h_0 ---> h_1.

On considère alors l'instant t_α pour lequel l'expression $\frac{g_{0\text{---}>1}(t)}{g_{0\text{---}>1}(\infty)}$ prend la valeur α ($0 < \alpha < 1$), pour α donné (méthode de CRANK, *" the Mathematics of diffusion", Oxford, Clarenton Press 1970*).

On développe ensuite le second membre de l'équation (26) au premier ordre, et l'on parvient ainsi à une détermination de la diffusivité hydrique (D), à partir des résultats expérimentaux de sorption, sous la forme :

$$D = A(\alpha) \,.\, \frac{L^2}{t_\alpha} \qquad (27)$$

avec $$A(\alpha) = -\frac{1}{\pi^2} \cdot \ln\left\{\frac{\pi^2(1-\alpha)}{8} - \frac{1}{9}\left[\frac{\pi^2(1-\alpha)}{8}\right]^9\right\}$$

Le tableau suivant donne quelques valeurs du coefficient A en fonction du paramètre α choisi :

α	A(α)
0,3	0,018403
0,5	0,049187
0,7	0,100713
0,9	0,212021

tableau 38 : Exemples de valeurs du coefficient A en fonction du paramètre α choisi.

La valeur de $g_{o\ --->1}(\infty)$ n'est pas toujours directement accessible à partir des courbes expérimentales, notamment en désorption. C'est le cas lorsque l'équilibre n'est pas encore atteint au moment de l'analyse.
En plus d'une extrapolation purement graphique, une bonne approximation des valeurs expérimentales (coefficient de corrélation $r^2 \geq 0,99$) peut aussi être obtenue en écrivant que :

$$g_{o\ --->1}(t) = g_{o\ --->1}(\infty) \cdot \frac{t^\beta}{B + t^\beta} \qquad \text{avec} \quad \beta = 0,5$$

On détermine alors le paramètre B et $g_{o\ --->1}(\infty)$ par la méthode des moindres carrés.

L'équation précédente s'écrit aussi :

$$\frac{1}{t^\beta} = \frac{1}{B} \cdot \left(\frac{g_{o\ --->1}(\infty)}{g_{o\ --->1}(t)} - 1\right)$$

et sachant que pour t_α, $\frac{g_{o\ --->1}(t_\alpha)}{g_{o\ --->1}(\infty)} = \alpha$, on peut alors déduire t_α, à partir de l'équation:

$$\frac{1}{t_\alpha{}^\beta} = \frac{1}{B} \cdot \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)$$

A.N. : Pour $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,5$

Le temps caractéristique de "demi-vie" ($t_{0,5}$) est donné par :

$$t_{0,5} = B^2$$

II.4.3 - Résultats

Nous avons déterminé les valeurs de (D), en fonction du domaine d'H.R. considéré, en première désorption, deuxième désorption et en adsorption, pour les expériences 1000 B, 4000 BO et BH, pour le cas $\alpha = 0,5$.
Les moyennes obtenues pour l'ensemble des bétons en première désorption (de 100 % à 53,5 %), en deuxième désorption (de 53,5 % à 3 %) et en adsorption (de 3 % à 100 %), sont données dans le graphique suivant.

Les valeurs d'H.R. correspondent au milieu de l'intervalle sur lequel (D) est calculée.

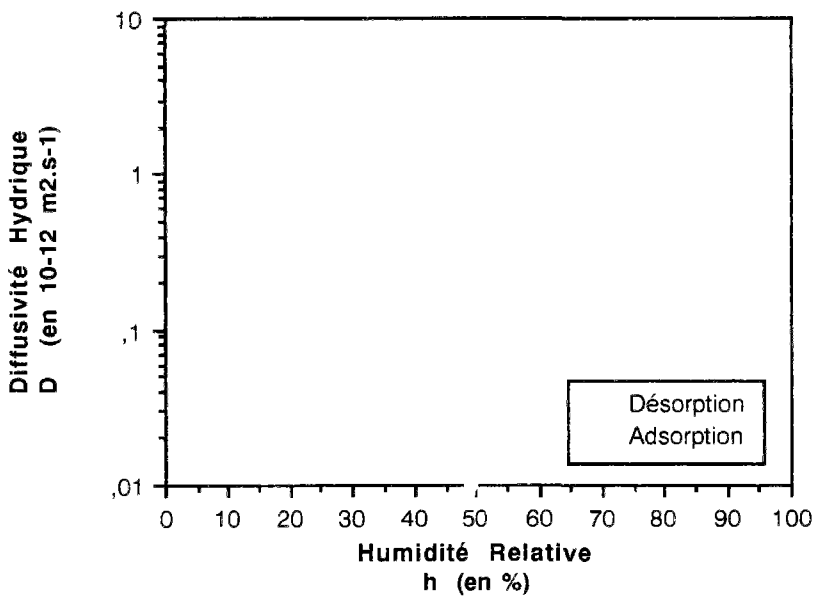


fig. 115 : Diffusivité hydrique moyenne (D) en fonction de humidité relative, déterminée à partir des cinétiques expérimentales de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau correspondant aux expériences 1000 B, 4000 BO et BH.

La valeur de la diffusivité hydrique (D) pour un béton varie donc entre 10^{-14} et 10^{-11} $m^2.s^{-1}$, suivant l'histoire hydrique du matériau.

Nous pouvons déduire de cela que lorsque l'équilibre est inaccessible dans le temps imparti d'une expérience, il est préférable d'arrêter le palier lorsque l'on a atteint une variation de masse préalablement définie pour tous les paliers, plutôt qu'une durée prédéterminée pour tous les paliers, les temps caractéristiques pouvant être très différents suivant le palier considéré (D peut facilement varier d'un facteur 100).

III - DETERMINATION DE LA "PERMEABILITE" DE NOS MATERIAUX

III.1 - Introduction

Classiquement, la "perméabilité" (il s'agit de la perméabilité intrinsèque notée k' et exprimée en m^2) est définie par la loi de DARCY (cf. Troisième Partie, Chap. III).

A l'heure actuelle, mesurer ce coefficient pour une pcd ou un béton reste problématique.

En effet, tout d'abord, k' ne dépend théoriquement que du matériau (en particulier, de sa porosimétrie), or il s'avère qu'en pratique la valeur mesurée va beaucoup dépendre de la procédure de mesure et donc du fluide utilisé.
On peut effectivement accéder à "un" coefficient de perméabilité par différents types de mesure : perméabilité à l'eau liquide ou perméabilité au gaz (air, O_2 ou CO_2), par exemple.
Les méthodes expérimentales pratiquées consistent à déterminer k' à partir de la mesure d'un débit (Q) en $m^3 . s^{-1}$, dans une éprouvette de section (A) sous un gradient de pression (dP/dz) suivant la coordonnée (z) et avec un fluide de viscosité dynamique (η), (loi de DARCY pour un matériau homogène) :

$$Q = k' . \frac{A}{\eta} . \frac{dP}{dz}$$

PERRATON & al. ont d'ailleurs publié une étude comparative pertinente de différentes méthodes permettant d'accéder à un coefficient de perméabilité (perméabilité à l'eau, à l'air et aux ions Cl^-), [164].

Il apparait donc essentiel de préciser le fluide concerné lorsque l'on parle de "perméabilité" et de ne pas perdre de vue la signification limitée du résultat de la mesure.

En outre, rappelons que l'on parle aussi parfois de perméabilité de manière abusive alors que la mesure met essentiellement en œuvre des processus diffusionnels : c'est le cas de la "perméabilité à la vapeur d'eau" très utilisée dans le domaine du bâtiment et déterminée par la méthode de la "coupelle" utilisant les solutions salines saturées (cf. Troisième Partie, Chap. III).

Pour mesurer un coefficient de perméabilité, l'idéal est donc de choisir la méthode correspondant au phénomène de transfert que l'on veut quantifier (fluide et mécanisme intervenant réellement *in situ*), mais aussi, comme nous allons le voir plus loin, celle adaptée au matériau considéré (en particulier, pour les matériaux T.H.P.).

Il existe un second facteur source d'incertitudes pour les mesures de perméabilité.
Ces dernières étant basées sur des transferts, le résultat va dépendre non seulement de la porosimétrie microstructurale du matériau, mais aussi de l'état d'occupation des pores par la phase liquide interstitielle.
Les mesures de perméabilité réalisées sur un matériau donné n'auront donc de sens et ne seront reproductibles que si l'état hygrométrique de ce dernier est connu.
Or, si la mesure nécessite la saturation du matériau (perméabilité à l'eau), ce qui, techniquement, peut être relativement aisé à réaliser, l'état hygrométrique du matériau sera bien défini. Par contre, ce ne sera pas le cas si la mesure nécessite un séchage préalable (même partiel) de l'échantillon pour le rendre accessible au fluide ((perméabilité au gaz).
En effet, nous avons vu que l'équilibre hygrométrique est pratiquement impossible à réaliser dans une éprouvette (dans un laps de temps raisonnable pour un essai) dès qu'une dessiccation est amorcée à ses bords (cf. "*cinétiques de désorption*" au § II et "*répartition de la teneur en eau dans des éprouvettes en cours de séchage*", c'est à dire soumises à une condition d'humidité relative imposée aux bords, au § IV).
La mesure de perméabilité sera par conséquent dans ce cas effectuée sur une éprouvette soumise à un gradient hygrométrique interne.
L'état hygrométrique sera donc mal connu ou peu reproductible. Ceci va se répercuter sur les résultats obtenus et engendrer des problèmes d'interprétation pour les essais de perméabilité au gaz.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue que, de la même manière que pour l'investigation de la texture (cf. Quatrième Partie, Chap. I), ce type de mesure ainsi que le conditionnement préalable des éprouvettes introduisent des modifications structurales impliquant un écart entre les valeurs mesurées en laboratoire et la réalité dans un matériau vierge ou *in situ*.

Nous allons consacrer le § III.2 à une méthode particulière qui va nous permettre de calculer la "perméabilité" de nos pcd et de comparer différentes formulations entre elles.

III.2 - Détermination de la perméabilité à partir de la formule de KATZ - THOMPSON

Nous avons vu (cf. Troisième Partie, Chap. III) qu'il était possible, selon GARBOCZI et BENTZ ([63], [76]), de calculer une "perméabilité" à partir d'une mesure de diffusivité aux ions Cl^- ($D(Cl^-)$) et d'une mesure de diamètre de pore par porosimétrie au mercure, en appliquant la formule de KATZ - THOMPSON basée sur la théorie de la percolation.
De plus, les auteurs ont montré que ce calcul était conforme à l'expérience dans le cas des pcd.

La perméabilité intrinsèque équivalente (k') est donnée par la formule de KATZ - THOMPSON avec l'expression suivante (en m^2) :

$$k' = \frac{c \cdot d_c^2}{F}$$

où
- c : constante calculée
  $c \approx 1/226$,
- d_c : diamètre de pore critique (point d'inflexion de la courbe d'intrusion de mercure dans une expérience de porosimétrie au mercure),
- F : facteur de formation ($F > 1$)
  $F = \frac{D_0 (Cl^-)}{D (Cl^-)}$
  avec $D_0 (Cl^-)$: diffusivité intrinsèque des ions Cl^- dans l'eau
  $D_0 (Cl^-) = 1{,}484 \cdot 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$
  (cf. *"Valeurs Numériques"*)

Nous avons donc finalement :

$$k' = \frac{D(Cl^-) \cdot d_c^2}{a}$$

où $a = 3{,}354 \cdot 10^{-7}\ m^2 \cdot s^{-1}$

Nous allons donc effectuer ce type de calcul pour différentes pcd.

III.2.1 - Résultats

Les résultats chiffrés de perméabilité intrinsèque équivalente (k') obtenus pour différentes pcd sont donnés dans le tableau 39.

Ces valeurs sont calculées à partir de :
- diffusivités aux ions Cl^- ($D(Cl^-)$), valeurs expérimentales issues de la littérature ou calculées à partir de formules empiriques,

- diamètres de pore critique (d_c), issus de nos courbes d'intrusion de mercure expérimentales ou éventuellement de la bibliographie.

Expérimentalement, la diffusivité aux ions Cl^- s'obtient par des mesures à l'aide d'une cellule de diffusion à double compartiment sur des disques minces de pcd (L ≈ 3 mm), ([146], [147], [148], [150]). Ce test est long. Des mois, voire un an sont parfois nécessaires pour parvenir à une mesure suffisamment précise, en particulier pour les matériaux peu poreux.

D'autre part, cette diffusivité peut aussi être calculée à partir d'une relation empirique établie par WALTON & al., entre diffusivité et rapport E/C, à partir des données de ATKINSON & al., [146] :

$$D(Cl^-) = 10^{(6.E/C - 13,84)} \qquad (\text{en } m^2 . s^{-1})$$

Nous avons répertorié dans le tableau 39 les différentes valeurs de $D(Cl^-)$ mesurées expérimentalement ou calculées. Lorsque plusieurs valeurs de ce paramètre sont disponibles pour un même rapport E/C, nous donnons pour k' les deux valeurs extrêmes calculées à partir des valeurs extrêmes proposées pour $D(Cl^-)$. La présence d'une astérisque *(*)* à coté d'une valeur de diffusivité indique que cette dernière valeur n'est pas prise en compte parce qu'elle diverge nettement des autres valeurs proposées.

	$D(Cl^-)$ (en 10^{-12} $m^2 . s^{-1}$)						
E/C	[146]	[147]	[150]	biblio. diverses	calcul	d_c (en Å)	k' (en 10^{-20} m^2)
0,60	18,9	14,1 - 15,8	12,35	-	57,54 *(*)*	500	9,20 - 14,09
0,50	-	9,9 - 8,7	4,47	5,75 *(1)*	14,45 *(*)*	580	4,48 - 9,93
0,45	7,5	-	-	-	7,24	308	2,05 - 2,12
0,40	-	3 - 3,4	2,6	-	3,63	380 [63], [76]	1,12 - 1,56
0,35	-	-	-	4,42 *(3)*	1,82	200	0,22 - 0,53
0,30	7,1	-	-	2 *[148]*	0,91	150	0,06 - 0,48
0,20 (S/C = 0,1)	-	-	-	0,8 *(2)*	-	86	$1,8.10^{-2}$

(*) : valeur non prise en compte dans le calcul de k'
(1) : GAUTEFALL & al., 1986
(2) : MORANVILLE-REGOURD, 1992
(3) : KUMAR & ROY, 1986

tableau 39 : Perméabilité intrinsèque équivalente (k') obtenue pour différentes pcd.

Les valeurs de $D(Cl^-)$ étant très fluctuantes suivant les auteurs (ces mesures dépendent en effet très fortement des conditions expérimentales de l'essai, de la conservation des éprouvettes, de l'âge du matériau, etc ...), il est préférable de ne retenir de ces résultats de perméabilité que l'ordre de grandeur obtenu suivant la formulation (essentiellement le rapport E/C) de la pcd.

III.2.2 - Analyse des résultats

La perméabilité (k') est déterminée par le diamètre seuil c'est à dire le diamètre minimum des pores qui sont géométriquement continus (connectés) dans toutes les zones de la pcd.

Nous pouvons remarquer, en comparant les valeurs de k' obtenues pour "C" ($\approx 2.10^{-20}$) et pour "CH" ($\approx 2.10^{-22}$), que la diminution du rapport E/C de 0,45 à 0,2 et l'ajout de 10 % de fs font chuter la perméabilité dans un rapport de 100.
Dans le cas de "CH", la perméabilité (k') est contrôlée par le réseau poreux relatif aux hydrates (C-S-H essentiellement), car dans ce matériau, le volume poreux "capillaire" mesuré (donc connecté) est inférieur à 10 % de celui des hydrates (cf. Chap. III).

Nous retrouvons donc ici, de même que pour les mesures de porosité (cf. Chap. II), que le rapport E/C et la teneur en fs sont deux paramètres qui modifient le seuil d'interconnexion du réseau poreux de la pcd.
Nos résultats montrent que lorsque le rapport E/C diminue, la perméabilité obtenue décroît. D'autre part, PERRATON & al. ont isolé l'influence de la fs seule : l'introduction de fs, à rapport E/C donné, rendrait effectivement le béton plus imperméable aux ions Cl^- (l'efficacité étant maximale pour un dosage de 8 à 10 %). Ceci est conforme aux résultats de porosimétrie au mercure.

En ce qui concerne les bétons, nous savons que leur porosité microstructurale résulte non seulement de celle de la matrice pâte de ciment, mais aussi de la porosité de "l'auréole de transition" (cf. Deuxième Partie, Chap. III). De ce fait, la perméabilité d'un béton sera supérieure à celle de la pcd correspondante (ie de rapport E/C et de degré d'hydratation identiques). C'est ce que l'on retrouve expérimentalement lors de mesures de "perméabilité" aux gaz ou aux ions, [82].
Cependant, pour ce qui est de la formule de KATZ - THOMPSON, son application aux bétons semble plus délicate. En effet, il n'est pas évident que le paramètre (d_c) mesuré par porosimétrie au mercure soit représentatif du matériau béton dans son ensemble, et qu'en particulier, il tienne compte des microfissures qui sont un facteur déterminant pour la perméabilité aux liquides des bétons.

Nous pouvons tout de même conclure de nos résultats que la perméabilité à l'eau liquide d'un béton sera très difficile à mesurer en laboratoire dans le cas des faibles E/C (en particulier pour $E/C < 0,4$).
La perméabilité d'un milieu peu perméable est plus facilement mesurable avec un fluide gazeux qu'avec l'eau, car la viscosité des gaz est plus faible, ce qui permet d'obtenir des débits plus forts, donc plus facilement mesurables.
C'est pour cette raison que la perméabilité des B.H.P. ou des B.T.H.P. est appréciée par la mesure d'un débit d'air ou d'autres gaz (O_2, CO_2) et par celui des ions Cl^-, transitant dans le béton sous l'effet d'un gradient de pression ou d'une différence de potentiel électrique.
Cependant, avec ces matériaux, la difficulté d'obtenir l'état initial adéquat est accrue.

IV - RÉPARTITION DE LA TENEUR EN EAU DANS DES ÉPROUVETTES EN COURS DE SÉCHAGE

La répartition de la teneur en eau et son évolution au cours du temps, dans des éprouvettes de matériaux de la Série n° 2 en cours de dessiccation (monodimensionnelle), ont été déterminées par deux techniques différentes :

- gammadensimétrie, dans le cas du séchage monodimensionnel à H.R. = 50 % et à T = 20 °C, par les deux faces planes, de cylindres préalablement préservés de tout échange d'humidité avec l'extérieur pendant deux ans,

- sondes capacitives, dans le cas du séchage de prismes par une seule face à H.R. = 53,5 % et à T = 20 °C, dès l'âge d'un jour, et uniquement dans le cas des bétons "BO" et "BH".

IV.1 - Résultats des mesures de gammadensimétrie

Le principe des mesures de gammadensimétrie et les expériences réalisées ont été décrits dans la Quatrième Partie (Chap. III) de ce mémoire. Nous allons maintenant analyser les résultats obtenus à l'issue des essais.

Les cinétiques de séchage (c'est à dire les pertes relatives de masse en fonction du temps d'exposition à H.R. = 50 %) obtenues par pesées des éprouvettes de matériaux de la Série n° 2 sont présentées dans la figure suivante :

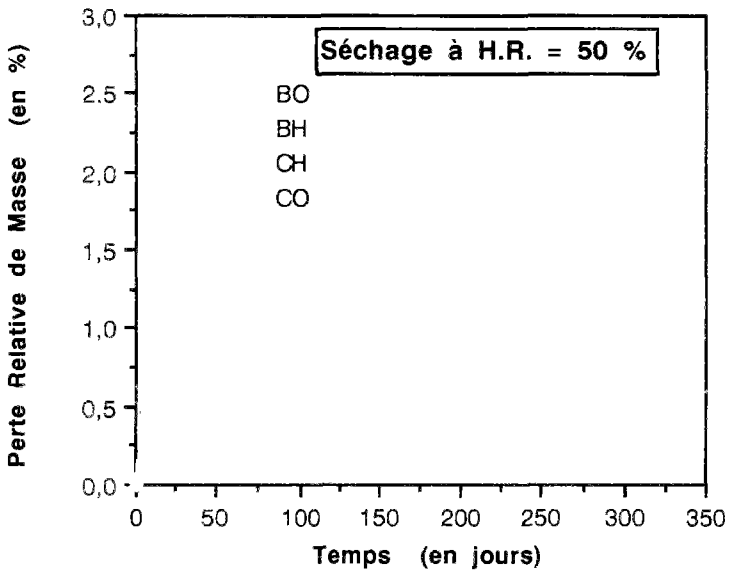


fig. 116 : Cinétiques de séchage (obtenues par pesées) à H.R. = 50 % (et à T = 20 °C) des éprouvettes de matériaux de la Série n° 2 (testées en gammadensimétrie) âgées de 2 ans au départ de l'expérience.

Les diagrammes de répartition de la teneur en eau mesurée par gammadensimétrie, en fonction de la durée d'exposition à H.R. = 50 % (et à T = 20 °C), dans des éprouvettes de matériaux de la Série n° 2, sont donnés dans la figure suivante, jusqu'à l'échéance d'un an :

Séchage à H.R. = 50 %

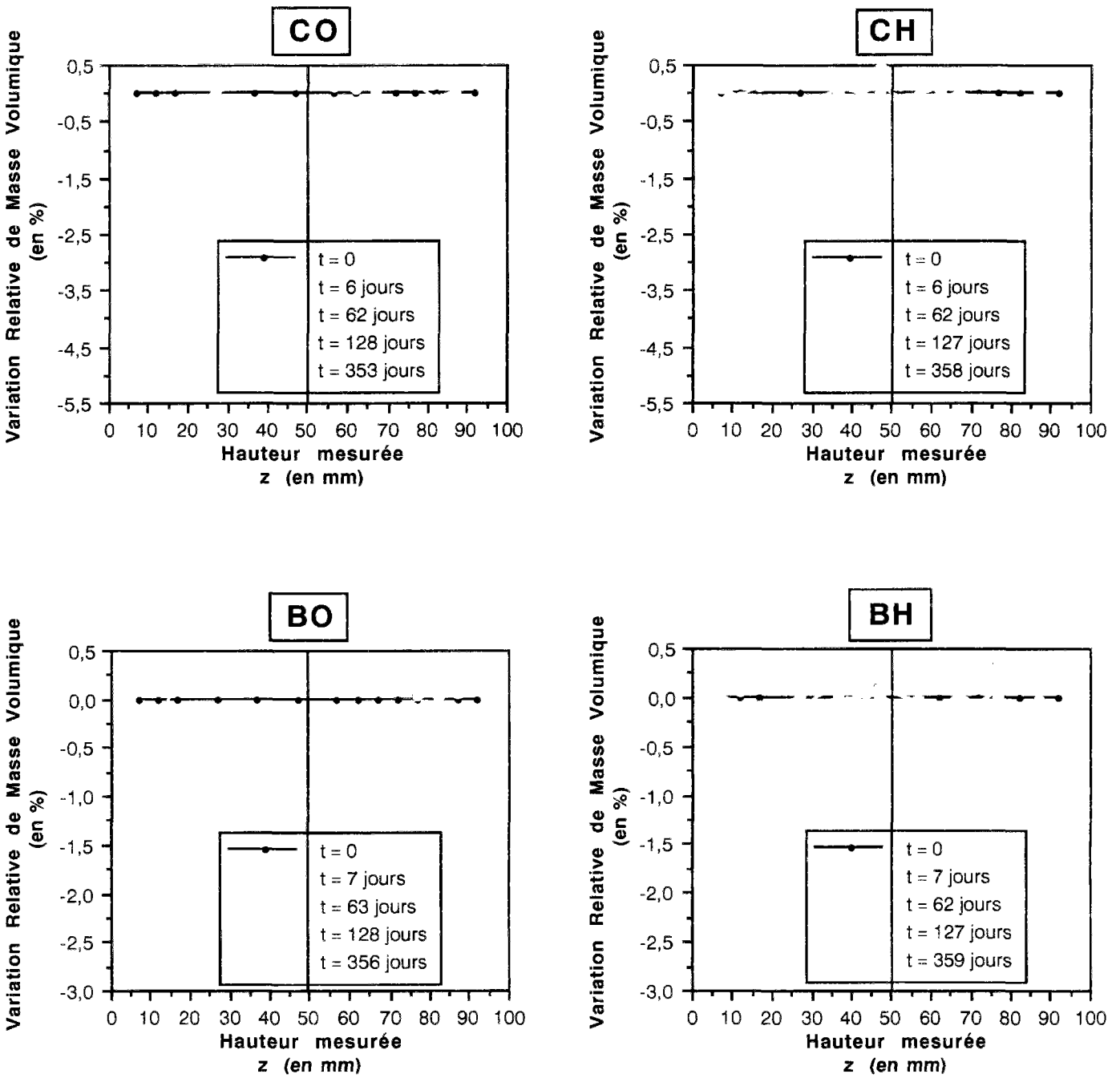


fig. 117 : Evolution de la répartition de la teneur en eau mesurée par gammadensimétrie, en fonction de la durée d'exposition à H.R. = 50 % (et à T = 20 °C) d'éprouvettes de matériaux de la Série n° 2, âgées de 2 ans au départ de l'expérience.

Il est indispensable, avant toute chose, de vérifier qu'il y a cohérence entre les résultats obtenus par gammadensimétrie et ceux obtenus par pesée sur les mêmes éprouvettes.

IV.1.1 - Comparaison entre mesures de gammadensimétrie et pesées

Tout d'abord, nous devons avoir, à l'instant initial t_i, correspondance entre la masse globale initiale $m(t_i)$ (pesée) et l'intégration sur toute l'éprouvette des mesures gammadensimétriques effectuées à l'instant t_i que nous appelerons $S(t_i)$, ie :

à l'instant initial t_i. $\quad m(t_i) = S(t_i)$

ie, à l'instant initial t_i,

$$m(t_i) = \int_0^H \pi.\left(\frac{x}{2}\right)^2.\rho(z,t_i).dz = \pi.\left(\frac{x}{2}\right)^2.\int_0^H \rho(z,t_i).dz = \pi.\left(\frac{x}{2}\right)^2.I_1$$

où H : hauteur de l'éprouvette cylindrique ($H = 10^{-1}$ m),
x : diamètre de l'éprouvette cylindrique ($x = 16.10^{-2}$ m),
$\rho(z,t_i)$: masse volumique du matériau de l'éprouvette, à la hauteur z et à l'instant initial t_i.

(cf. Quatrième Partie, Chap. III)

En fait, les mesures gammadensimétriques sont effectuées en un nombre limité de points de hauteur z comprise entre z = 0 et z = H.
Nous avons donc une distribution discrète des valeurs de la fonction ρ et non une courbe continue.
En conséquence, nous allons "approximer" la valeur de l'intégrale I_1 par celle issue des fonctions (en escalier) de RIEMANN correspondantes.
Ainsi, si nous notons ρ_k la valeur prise par la fonction ρ au point de mesure n° k, l'intégrale I_1 va pouvoir être déterminée de la manière suivante :

$$I_1 \approx \frac{1}{2}.\sum_{k=0}^{14}[\rho_k(t_i) + \rho_{k+1}(t_i)].(z_{k+1} - z_k)$$

car nous disposons en effet de valeurs expérimentales de ρ en 14 positions, la première pour $z_1 = 7.10^{-3}$ m et la dernière pour $z_{14} = 92.10^{-3}$ m, auxquelles nous devons ajouter (afin d'obtenir la totalité de l'intégrale) les valeurs aux extrémités $z_0 = 0$ et $z_{15} = 10^{-1}$ m.
Nous avons donc :

$$I_1 \approx I'_1 + \frac{1}{2}.\rho_0(t_i).(z_1 - z_0) + \frac{1}{2}.\rho_{15}(t_i).(z_{15} - z_{14})$$

ie $\quad I_1 \approx I'_1 + 3{,}5.\rho_0(t_i) + 4.\rho_{15}(t_i)$

où I'_1 : termes de la somme où interviennent les ρ_j uniquement pour j = 1 à 14.

I'_1 est directement accessible à partir de nos résultats expérimentaux.
Il reste à évaluer $\rho_0(t_i)$ et $\rho_{15}(t_i)$.
Cependant, sachant qu'à l'instant initial t_i, la variabilité des ρ_k n'est théoriquement due qu'à l'hétérogénéité du matériau (plusieurs constituants, sédimentation avant prise dans l'éprouvette, ...), à l'imprécision des mesures et non à un phénomène de séchage, nous pouvons faire l'approximation suivante :

$$\rho_0(t_i) = \rho_1(t_i) \quad \text{et} \quad \rho_{15}(t_i) = \rho_{14}(t_i)$$

Ce qui nous donne :

$$I_1 = I'_1 + 3{,}5 \,.\, \rho_1(t_i) + 4 \,.\, \rho_{14}(t_i)$$

Les résultats obtenus pour $m(t_i)$ et $S(t_i) = \pi.(x/2)^2$. I_1 sont donnés dans le tableau suivant :

Formulation	$m(t_i)$ (en kg)	I'_1 (en $kg.m^{-2}$)	$\pi.(x/2)^2 . I'_1$ (en kg)	I_1 (en $kg.m^{-2}$)	$S(t_i)$ (en kg)
CO	4,1954	192,9031	3,8785	208,5678	4,1935
CH	4,6647	212,8449	4,2795	230,1387	4,6272
BO	4,9076	220,8096	4,4396	238,7090	4,7995
BH	5,0436	226,9355	4,5628	245,4534	4,9351

tableau 40 : Comparaison entre la masse globale initiale $m(t_i)$ obtenue par pesée et l'intégration sur toute l'éprouvette $S(t_i) = \pi.(x/2)^2 . I_1$ des mesures gammadensimétriques effectuées à l'instant initial t_i.

D'autre part, on doit vérifier, à chaque échéance de mesure (t), qu'il y a correspondance entre la Variation Relative de Masse globale g(t) déterminée à partir des pesées et celle R(t) déterminée à partir des mesures gammadensimétriques, ie :

à l'instant t donné, $\quad g(t) = R(t)$

ie, à l'instant t donné,

$$g(t) = \left[\frac{m(t) - m(t_i)}{m(t_i)}\right] . 100 = \frac{\int_0^H [\rho(z,t) - \rho(z,t_i)] \,.\, 100 \,.\, dz}{\int_0^H \rho(z,t_i).dz} = \frac{\int_0^H f(z,t).\rho(z,t_i).dz}{I_1} = \frac{I_2(t)}{I_1}$$

où $\quad g(t) = \left(\frac{m(t) - m(t_i)}{m(t_i)}\right) . 100$: variation relative de masse globale, à l'instant t, par rapport à l'instant initial t_i, (en %),

$\rho(z,t)$: masse volumique du matériau de l'éprouvette, à la hauteur z et à l'instant t,

$f(z,t) = \left(\frac{\rho(z,t) - \rho(z,t_i)}{\rho(z,t_i)}\right) . 100$: variation relative de masse volumique, à la hauteur z et à l'instant t, par rapport à l'instant initial t_i, (en %).

(cf. Quatrième Partie, Chap. III)

Les considérations faites précédemment au sujet de la fonction ρ sont également valables pour la fonction f.
Donc, de manière analogue, on va noter f_k la valeur prise par la fonction f au point de mesure n° k, et on calculera $I_2(t)$ ainsi :

à l'instant t donné,

$$I_2(t) = \frac{1}{2} . \sum_{k=0}^{14} [f_k(t).\rho_k(t_i) + f_{k+1}(t).\rho_{k+1}(t_i)] . (z_{k+1} - z_k)$$

ie $$I_2(t) \approx I'_2(t) + \frac{1}{2} \cdot f_0(t) \cdot \rho_0(t_i) \cdot (z_1 - z_0) + \frac{1}{2} \cdot f_{15}(t) \cdot \rho_{15}(t_i) \cdot (z_{15} - z_{14})$$

ie $$I_2(t) \approx I'_2(t) + 3{,}5 \cdot f_0(t) \cdot \rho_0(t_i) + 4 \cdot f_{15}(t) \cdot \rho_{15}(t_i)$$

où $I'_2(t)$: termes de la somme, à l'instant t, où interviennent les ρ_j uniquement pour $j = 1$ à 14.

En faisant la même approximation que précédemment pour $\rho_0(t_i)$ et $\rho_{15}(t_i)$, nous obtenons :

à l'instant t donné, $$I_2(t) \approx I'_2(t) + 3{,}5 \cdot f_0(t) \cdot \rho_1(t_i) + 4 \cdot f_{15}(t) \cdot \rho_{14}(t_i)$$

Il nous reste à évaluer les valeurs de $f_0(t)$ et de $f_{15}(t)$. Ces dernières peuvent être obtenues par extrapolation à partir des courbes expérimentales pour chaque échéance t.
Ceci ne pose pas de problème pour "BO" et "CO". L'extrapolation graphique fournit d'ailleurs pour "CO", $f_0(t) = f_{15}(t)$, à l'échéance d'un an. Nous retrouvons ainsi la symétrie du phénomène. Par contre, cette extrapolation n'est pas possible pour "CH", vu l'allure des courbes expérimentales. Pour le calcul de $R(t) = I_2(t)/I_1$, dans le cas de ce matériau, nous serons donc contraints de considérer que $f_0(t) = f_{15}(t) = f_{14}(t)$, à chaque échéance t.
Cependant, ces hypothèses fortes conduisent à une extrême sensibilité de la valeur de $I_2(t)$. En effet, cette dernière est alors largement déterminée par la seule valeur $f_{14}(t)$, puisque l'essentiel de la perte relative de masse s'effectue au voisinage des faces séchantes.
Une difficulté pour l'extrapolation graphique s'est aussi posée pour "BH" à l'échéance de 4 mois, où il a été nécessaire pour le calcul de $R(t) = I_2(t)/I_1$ de déterminer graphiquement une valeur correcte de $f_{14}(t)$.

Les résultats (en valeurs absolues) obtenus aux échéances t = 2 mois, t = 4 mois et t = 1 an pour g(t) et $R(t) = I_2(t)/I_1$ sont donnés dans les tableaux suivants :

Formulation	g(t) (en %)	$I'_2(t)$ (en $kg.m^{-2}$)	$I'_2(t)/I'_1$ (en %)	$I_2(t)$ (en $kg.m^{-2}$)	$R(t) = I_2(t)/I_1$ (en %)
CO	1,154	162,1471	0,841	228,5648	1,096
CH	0,229	33,8131	0,159	49,2910	0,214
BO	0,677	127,5514	0,578	165,4980	0,693
BH	0,141	22,3402	0,098	35,9941	0,147

tableau 41 : Comparaison entre g(t) et R(t), pour t = 2 mois.

Formulation	g(t) (en %)	$I'_2(t)$ (en $kg.m^{-2}$)	$I'_2(t)/I'_1$ (en %)	$I_2(t)$ (en $kg.m^{-2}$)	$R(t) = I_2(t)/I_1$ (en %)
CO	1,678	251,0329	1,301	341,9574	1,640
CH	0,322	60,8437	0,286	85,1760	0,370
BO	0,909	200,8907	0,910	259,5707	1,087
BH	0,182	53,4937	0,236	50,4679	0,206

tableau 42 : Comparaison entre g(t) et R(t), pour t = 4 mois.

Formulation	g(t) (en %)	$I'_2(t)$ (en $kg.m^{-2}$)	$I'_2(t)/I'_1$ (en %)	$I_2(t)$ (en $kg.m^{-2}$)	$R(t) = I_2(t)/I_1$ (en %)
CO	2,665	440,7878	2,285	556,0790	2,666
CH	0,491	71,8383	0,337	98,3842	0,427
BO	1,282	284,5997	1,288	341,1617	1,429
BH	0,266	50,0906	0,221	79,0650	0,322

tableau 43 : Comparaison entre g(t) et R(t), pour t = 1 an.

IV.1.2 - Analyse des résultats

Les résultats obtenus, lors de la comparaison entre $m(t_i)$ et $S(t_i)$, sont excellents, en particulier pour les pcd "CO" et "CH" grâce à l'homogénéité de ces matériaux (l'écart relatif entre les deux valeurs est de 2,2 % pour les bétons, de 0,8 % pour "CH" et de 0,04 % pour "CO").
Ceci confirme la validité de nos expériences de gammadensimétrie (et de notre approximation) et met en évidence leur précision.

La comparaison entre g(t) et R(t) pour "CO" met en évidence un très bon accord entre les deux résultats, accord qui s'améliore au cours du temps pour aboutir à l'égalité à l'échéance d'un an. Les courbes de répartition de ce matériau deviennent en effet de plus en plus régulières au cours du temps, ce qui en facilite l'extrapolation au niveau des surfaces séchantes (pour z = 0 et z = H). Vu la coïncidence de g(t) et R(t), on peut considérer que l'extrapolation fournit, pour la variation relative de masse volumique, une valeur sans doute extrêmement proche de la réalité sur les faces séchantes (inaccessibles à la mesure), à l'échéance considérée (pour t = 1 an, f(z=0, t) = - 7,47 % et f(z=H, t) = - 7,27 %, pour "CO").
Les valeurs obtenues pour g(t) et R(t) illustrent aussi un bon accord pour "BO", "BH" et "CH", bien que pour ces deux derniers matériaux, la faible variation des teneurs en eau (diagramme quasiment sans gradient dans la zone mesurée), fait que les fluctuations dues à l'imprécision de la mesure sont du même ordre de grandeur. Ainsi, avec ces formulations T.H.P., il n'est pas possible de déterminer avec précision, par la méthode développée, la valeur de la masse volumique au niveau des faces séchantes. Nous pouvons seulement dire, bien qu'il n'apparaisse pas de gradient dans la zone mesurée, qu'il en existe un, limité à une région très superficielle, car les valeurs de $I'_2(t)/I'_1$ (calculées sans tenir compte de cette région) sont inférieures à R(t). A l'échéance d'un an, l'extrapolation donne pour "BO", f(z=0, t) = - 2,2 % et f(z=H, t) = - 4,0 % et pour "BH", f(z=0, t) = - 0,9 % et f(z=H, t) = - 2,1 %.
A l'échéance d'un an, les variations relatives de masse volumique mesurées à z = 0 pour "CO", "BO" et "BH", correspondent pratiquement aux variations relatives de masse d'équilibre données par les isothermes de sorption d'eau.

L'augmentation de masse volumique enregistrée entre l'instant initial (t_i) et la première échéance ($t \approx 7$ jours) peut être attribuée à un fort retrait des matériaux qui compacterait la microstructure.

Nous pouvons comparer les masses volumiques que nous avons mesurées par gammadensimétrie avec les valeurs obtenues précédemment à partir d'autres expériences, telles que la porosimétrie au mercure (cf. Chap. II) et la pycnométrie à l'eau selon la norme NF ISO 5017 (cf. Chap. III), ainsi qu'avec les valeurs théoriques calculées à partir des formulations.
Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Formulation	Masse Volumique ρ (en kg.m^{-3})				
	ρthéorique (formulation)	ρ(t_i) gamma. *(1)*	ρ(t = 1 an) gamma. *(2)*	ρapparente pycno. eau *(3)*	ρapparente poro. Hg *(4)*
CO	2025	2086	2037	2020	2020
CH	2308	2300	2293	2290	2280
BO	2461	2389	2356	2420	2400
BH	2500	2454	2448	2530	2530

(1) : *moyenne sur toute la hauteur de l'éprouvette des mesures expérimentales réalisées sur un matériau âgé de deux ans et conservé sous aluminium.*

(2) : *moyenne sur toute la hauteur de l'éprouvette des mesures expérimentales réalisées sur un matériau âgé de trois ans, conservé sous aluminium pendant deux ans, et à H.R. = 50 %, pendant un an.*

(3) : *matériau âgé de trois ans et conservé à H.R. = 100 % jusqu'au séchage nécessaire à l'essai.*

(4) : *matériau âgé de un an et demi et conservé à H.R. = 100 % jusqu'au séchage préalable à l'essai.*

tableau 44 : Comparaison des différentes valeurs de masses volumiques.

Les valeurs obtenues par gammadensimétrie, à l'échéance d'un an, sont très proches de celle déterminées sur des matériaux "secs" par pycnométrie à l'eau ou par porosimétrie au mercure, en particulier pour les pcd.
Les mesures gammadensimétriques entraînent systématiquement une plus grande variabilité des résultats obtenus dans le cas des bétons, à cause d'une hétérogénéité plus grande, mais aussi de variations de teneur en eau plus faibles, par rapport aux pcd.

D'une façon générale, les pertes relatives de masse et l'évolution des répartitions en fonction du temps mettent en évidence la lenteur du séchage au sein des matériaux. La cinétique de séchage est fonction de l'épaisseur de l'éprouvette testée.

Les résultats que nous avons obtenus pour "BO" et "BH", au bout de deux mois de séchage à H.R. = 50 % et à T = 20 °C, peuvent être comparés avec ceux donnés par DE LARRARD & BOSTVIRONNOIS (cités dans la référence [112]) pour des matériaux identiques et à la même échéance (mais pour des éprouvettes de dimensions et d'âge différents).
Les diagrammes de répartition donnés par les auteurs sont tout à fait similaires aux nôtres et l'ordre de grandeur des valeurs est parfaitement respecté.
Si nous regardons plus en détail les résultats reportés dans le tableau suivant, nous constatons que les pertes relatives de masse (pesées) et les pertes relatives de masse volumique (gammadensimétrie) données dans la référence [112] sont légèrement plus fortes que les nôtres.
Ceci met en évidence l'influence de l'âge du matériau sur son séchage : plus le matériau est soumis jeune à ce processus de séchage, plus la quantité d'eau évaporable disponible est importante et plus la perte d'eau sera conséquente.

Formulation	g(t) (en %)	1/2(f_0 + f_{15}) (en %)
BO (1)	0,677	≈ 2,1
BO [112] (2)	1,070	≈ 3
BH (1)	0,141	≈ 0,7
BH [112] (2)	0,290	≈ 2

(1) : béton âgé de 2 ans (conservation sous aluminium adhésif) à l'instant initial (t_i) de mise à H.R. = 50 %.

(2) : béton âgé de 28 jours (conservation en moule) à l'instant initial (t_i) de mise à H.R. = 50 %.

tableau 45 : Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux donnés dans la référence [112], pour une durée de séchage à H.R. = 50 % et à T = 20 °C égale à t = 2 mois.

Les résultats de nos expériences (pesées et répartitions) nous permettent de comparer le comportement au séchage (à H.R. = 50 % et à T = 20 °C) des matériaux, en fonction de leur formulation.
Pour les matériaux ordinaires ("BO" et "CO"), les diagrammes de répartition montrent que les gradients sont très prononcés et le restent même au bout d'un an (bien que les points de mesure les plus proches des surfaces séchantes en soient situés à au moins 7 cm et que nous ne voyons ici qu'une part du gradient. Pour "CO", les résultats apparaissent comme particulièrement réguliers, grâce à l'homogénéité du matériau et à des pertes d'eau importantes par rapport à la précision de la mesure.
Nous observons un comportement très différent entre matériaux ordinaires ("BO" et "CO") et matériaux T.H.P. ("BH" et "CH"), vis à vis de cette expérience de séchage.
Les diagrammes de répartition des matériaux T.H.P. présentent un gradient très faible, même au bout d'un an (diagrammes plats, surtout pour "CH").
Dans la référence [112], cette "difficulté à sécher" du béton "BH" avait été mise en évidence : des éprouvettes séchant depuis 4 ans présentaient un diagramme de répartition avec un fort gradient limité aux 3 premiers centimètres des surfaces exposées à la dessiccation, illustrant par là un séchage essentiellement de peau de ce matériau, alors que le gradient avait pratiquement disparu pour "BO" à la même échéance.
La formulation spécifique des matériaux T.H.P. engendre une porosité beaucoup plus faible (due à une très faible quantité de pores dits "capillaires") et une teneur en eau "évaporable" résiduelle après hydratation aussi très faible.
Tous nos matériaux sont restés deux ans préservés des échanges d'eau avec l'extérieur. L'autodessiccation qui a par conséquent eu lieu pendant ce temps a fait que les matériaux, à l'instant initial (t_i) de l'expérience de gammadensimétrie, se trouvaient à une humidité relative interne d'environ 90 % pour "BO", 85 % pour "CO", 75 % pour "CH" et 65 % pour "BH".
Considérons par exemple le cas des bétons.
D'après les isothermes de première désorption de vapeur d'eau que nous avons obtenues expérimentalement sur ces matériaux (cf. Chap. III), à l'instant initial (t_i) la teneur en eau d'équilibre pour "BO" est W(90 %) = 3,6 % tandis que pour "BH", elle est W(65 %) = 2,2 %.
La teneur en eau devant être atteinte à l'équilibre après le processus de séchage mis en œuvre est W(50 %) = 1,6 % pour "BO" et W(50 %) = 1,8 % pour "BH", soit ΔW = 2 % pour "BO" et ΔW = 0,4 % pour "BH" (les teneurs en eau sont calculées par unité de masse de béton à H.R. ≈ 3 %).
La différence de comportement enregistrée, entre le béton ordinaire "BO" et le béton T.H.P. "BH", dans cette expérience de séchage, a exclusivement son origine dans le fait que ces deux matériaux sont, à l'instant initial t_i, dans un état hydrique très différent.
En effet, lorsque ces bétons sont soumis à H.R. = 50 %, la différence de concentration d'humidité qui s'établit entre la surface et l'intérieur de l'éprouvette "BH" est très faible, comparativement à "BO". Le flux d'humidité qui va résulter de ce gradient, sera lui aussi plus faible dans le cas de "BH" par rapport à "BO".
De plus, la diffusivité hydrique (D) décroît avec l'H.R. dans le domaine concerné par cette expérience de séchage. Or, pour "BO", le domaine d'H.R. qui intervient dans l'expérience est

[90 % ; 50 %], alors que pour "BH", il s'agit de [65 % ; 50 %]. Nous pouvons en déduire que pour la formulation "BO", il va exister un domaine spatial et temporel pour lequel H.R. > 65 %, c'est à dire où le coefficient (D) sera plus élevé que pour "BH" (même si D est comparable, pour un petit intervalle d'H.R. donné, pour ces deux formulations). Il va en résulter une cinétique de séchage plus rapide dans ce domaine pour "BO".

IV.2 - Résultats obtenus à partir des sondes capacitives

Le séchage de nos matériaux peut aussi être suivi par la méthode des sondes capacitives qui est développée au L.R.P.C. d'Angers. Son principe a été explicité au Chapitre I, dans le cas du suivi de l'autodessiccation.
Ces sondes vont nous permettre ici de suivre la diminution de la quantité d'eau évaporable due au séchage du matériau et à l'hydratation du ciment.

Les mesures ont été réalisées, à T = 20 °C, sur des éprouvettes prismatiques (150 x 150 x 300 mm) de béton "BO" et "BH" (Série n° 2).
Au moment du démoulage (12 heures après le gâchage), chaque prisme est recouvert de deux couches d'aluminium adhésif, excepté l'une des faces carrées que l'on expose à H.R. = 53,5 % (par mise en contact avec l'ambiance régnant au-dessus d'une solution saline saturée, cf. Annexe VIII).
Les électrodes sont implantées, dans les réservations prévues, sur une face longitudinale du prisme, à différentes distances de la face séchante. La mesure initiale est effectuée 25 heures (1,04 jour) après le gâchage. C'est par rapport à cette valeur initiale que sont calculées les variations de teneur en eau.

L'évolution au cours du temps de la répartition de la teneur en eau évaporable dans la demi-éprouvette comportant la face séchante est donnée, pour les bétons "BO" et "BH", dans les figures suivantes.

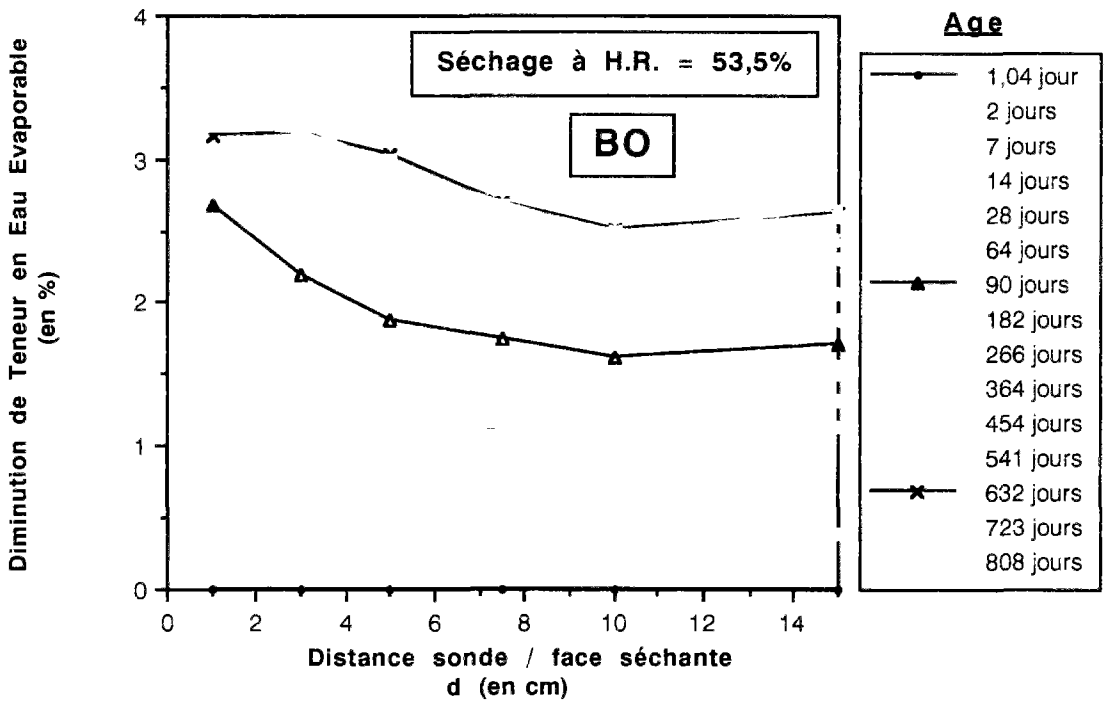


fig. 118 : Evolution de la répartition de la teneur en eau évaporable, mesurée par sondes capacitives, dans l'éprouvette de béton "BO", en fonction de l'âge du matériau.

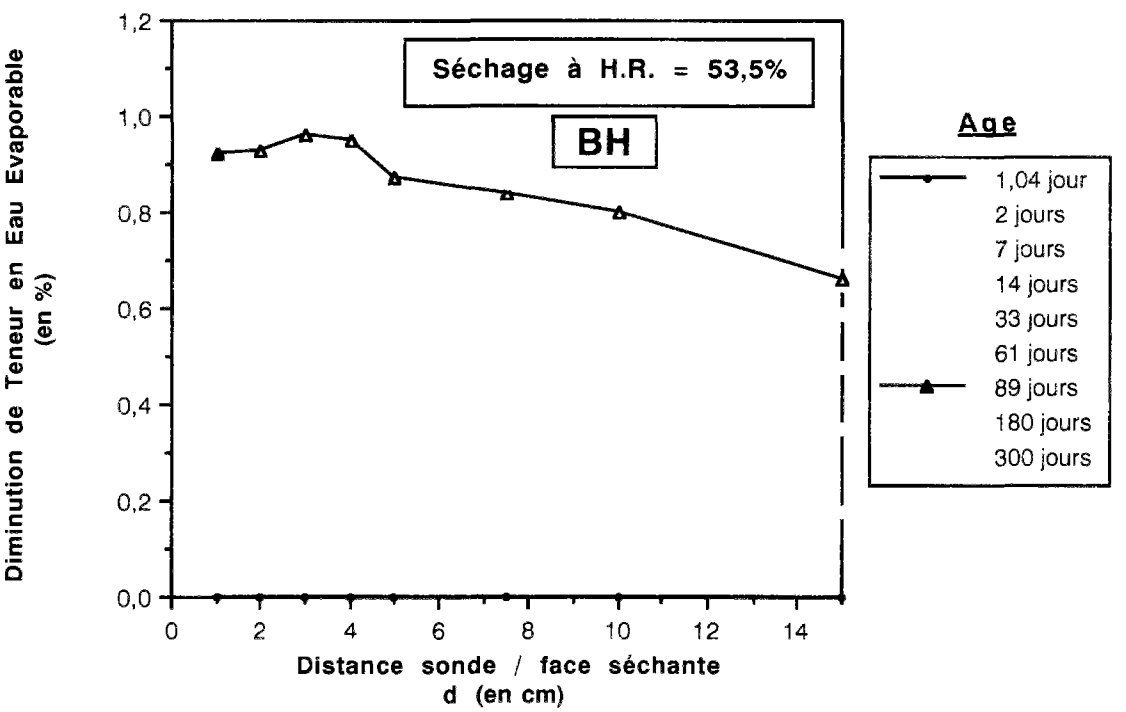


fig. 119 : Evolution de la répartition de la teneur en eau évaporable, mesurée par sondes capacitives, dans l'éprouvette de béton "BH", en fonction de l'âge du matériau.

IV.2.1 - Analyse des résultats

Ici, la diminution de la teneur en eau évaporable mesurée a deux origines : la transformation en eau chimiquement liée à cause des réactions d'hydratation, et l'évaporation à partir de la face séchante.
C'est donc la situation réelle des structures *in situ*.

Les diagrammes obtenus mettent en évidence le couplage existant entre les deux phénomènes.
En effet, une éprouvette soumise exclusivement à une autodessiccation présenterait, avec cette technique de mesure, un profil sous forme d'une droite horizontale qui se déplacerait dans le sens d'une augmentation de la diminution de teneur en eau évaporable, au cours du temps.
Ici, nous aurons cette configuration uniforme jusqu'à un âge où, dans certaines zones, la teneur en eau évaporable sera devenue suffisamment faible, à cause du séchage (exogène), pour freiner l'hydratation par rapport au restant de l'éprouvette.
La diminution d'eau évaporable par hydratation ne sera alors plus uniforme dans tout le matériau.
A une échéance donnée, l'eau évaporable disponible pour l'hydratation diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de la face séchante, à cause d'un séchage (exogène) plus fort dans ces zones.
Et, au cours du temps, cette influence se fait sentir de plus en plus loin de la face séchante.
Donc, la diminution d'eau évaporable due à l'hydratation se traduit dans ce cas par un profil présentant un gradient inversé, par rapport à un séchage exogène pur (tel que celui présent sur les diagrammes de gammadensimétrie), et ce gradient s'accentue au cours du temps.
Le diagramme que nous allons effectivement observer dans notre cas de séchages couplés, est la superposition du diagramme dû à l'hydratation précédemment évoqué (dont le gradient s'amplifie au cours du temps) et du diagramme de séchage pur (dont le gradient s'atténue au cours du temps) et pour lequel l'évolution en fonction du temps est toutefois modifiée par la progression de l'hydratation (la diffusivité hydrique dépend de l'état hygrométrique interne).
Nous allons donc constater, sur le diagramme résultant, un changement de courbure, par rapport à un diagramme de séchage pur, aux échéances et dans les zones où la teneur en eau est devenue suffisamment faible pour freiner l'hydratation par rapport au restant de l'éprouvette.
Dans le béton "BH", nous enregistrons un changement de courbure très loin de la face séchante, parce que ce matériau sèche plus vite par autodessiccation que par séchage exogène.

Dans la figure suivante, nous mettons en évidence, pour le béton "BO" (et pour les échéances 7 jours, 3 mois et un an, pour les 3 points les plus proches de la face séchante) la part du séchage exogène à H.R. = 53,5 %, sur le diagramme résultant obtenu par les sondes capacitives.
Nous avons supposé un diagramme d'autodessiccation où les valeurs maximales étaient celles données par les sondes capacitives dans le cas de l'autodessiccation pure, et où les valeurs minimales, en peau, représentaient 50 % de la valeur à 7 jours.

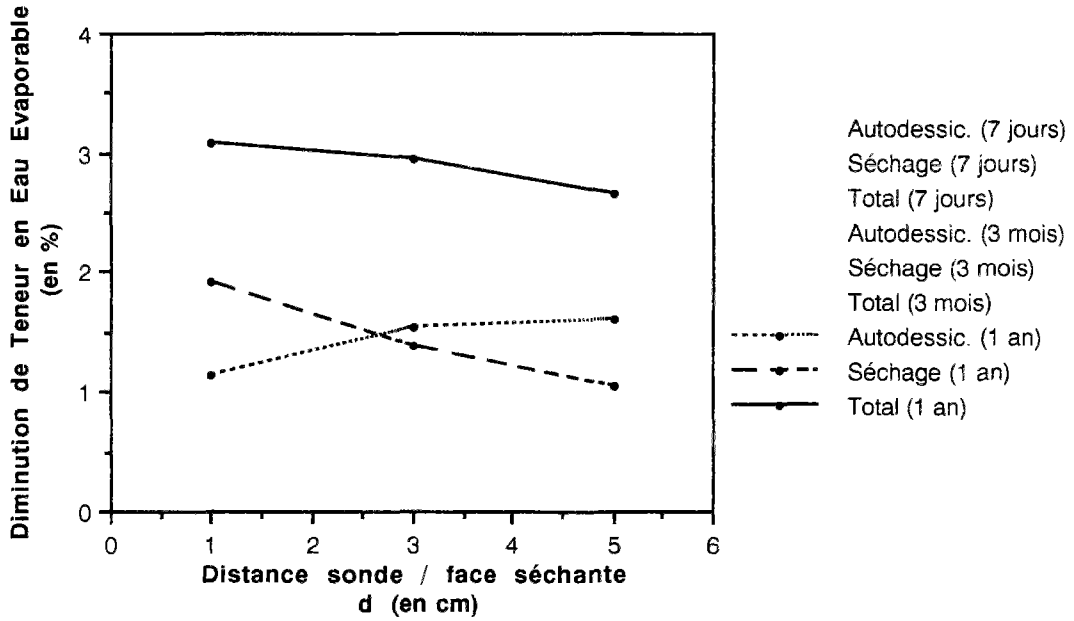


fig. 120 : Illustration de l'effet du couplage, existant entre autodessiccation et dessiccation exogène, sur la diminution de teneur en eau évaporable enregistrée par sondes capacitives sur une éprouvette de béton "BO".

V - DEFORMATIONS HYGROMÉTRIQUES LIBRES DES MATERIAUX DURCIS

V.1 - Introduction

Dans l'optique d'une meilleure analyse des différents retraits de la pâte de ciment, nous nous sommes attachés, dans notre travail, à découpler les phénomènes.
Nous avons, dans un premier temps, étudié les déformations endogènes libres (---> retrait d'autodessiccation) d'éprouvettes de pâtes de ciment et de bétons vieillissant sans échange d'eau avec l'extérieur.
Maintenant, nous allons considérer les déformations hygrométriques libres (---> retrait de dessiccation) d'échantillons de pâtes de ciment et de bétons qui sèchent ou s'humidifient, "sans vieillir " (ou du moins qui ont effectué l'essentiel de leur hydratation avant l'expérience), les mesures dimensionnelles ayant lieu sur des matériaux âgés d'un an et demi.
Il devient ainsi plus facile de relier qualitativement à la microstructure du matériau, les résultats obtenus en termes de déformations.

Toutefois, il faut garder présent à l'esprit que lorsqu'un matériau vieillit et est soumis simultanément à une dessiccation externe (cas réel des ouvrages d'art *in situ*), la déformation résultante n'est certes pas la simple superposition des déformations endogène et exogène (couplage).

V.2 - Description des expériences réalisées

La mesure des déformations hygrométriques libres est réalisée, à T = 23 °C, sur les matériaux de la Série n° 2 (expérience **5000**), à l'aide de comparateurs (précis au µm) disposés sur des disques (ø = 9 cm pour les pcd, ø = 8 cm pour les bétons durcis et épaisseur L ≈ 3 mm) semblables aux échantillons utilisés pour les mesures de teneur en eau par gravimétrie (cf. photo 41).

Trois disques de chaque formulation, équipés d'un comparateur, sont installés dans une enceinte hermétique de petit volume. Les enceintes sont conçues de telle sorte qu'elles soient elles-mêmes immergées, 3 par 3, dans un bain thermostaté (cuve), (cf. fig. 121, photos 42 et 43).

L'expérience consiste à soumettre les échantillons, préalablement conservés à H.R. = 100 %, à une désorption progressive par diminution de l'H.R. après obtention de l'équilibre, suivie éventuellement d'une adsorption progressive, par paliers de 10 % d'H.R. (méthode des solutions salines saturées, cf. Annexe VIII).

Au cours de cette expérience, les solutions salines saturées, imposant l'H.R. régnant dans la phase gazeuse de chaque enceinte, sont changées par l'intermédiaire d'une réservation (tiroir) située dans la partie inférieure de l'enceinte, séparée du système disque/comparateur par une plaque percée de trous.
Ce dispositif évite toute manipulation au niveau du système disque/comparateur au cours des changements de solutions salines (cf. fig. 121 et photo 41).

La température et l'H.R. régnant à l'intérieur de chaque enceinte sont contrôlées par des sondes.

A partir des valeurs d'équilibre des microdéformations (ε) obtenues à chaque palier au cours de cette expérience, on obtient donc une relation du type :

$$\varepsilon = f_1(h)$$

où h : humidité relative régnant à l'équilibre dans la phase gazeuse de l'échantillon,
ε : microdéformation de l'échantillon, correspondant à la variation relative de la valeur (l) du diamètre du disque par rapport à sa valeur de référence l_0.

(ε) est donc calculée de la façon suivante : $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 10^{-6}$

En outre, parallèlement à ces mesures de déformations hygrométriques libres, sont réalisées des expériences identiques de désorption/adsorption de vapeur d'eau, au cours desquelles sont suivies cette fois les masses d'échantillons semblables à ceux testés en déformations.
Ces dernières expériences permettent d'accéder aux variations relatives de masse et aux teneurs en eau d'équilibre des matériaux en fonction de l'H.R.. On obtient alors une relation (isotherme de désorption/adsorption) du type :

$W = f_2(h)$ où W est la teneur en eau d'équilibre de l'échantillon, à l'humidité relative (h).

Ceci conduit au total à la relation :

$\varepsilon = f_3(W)$

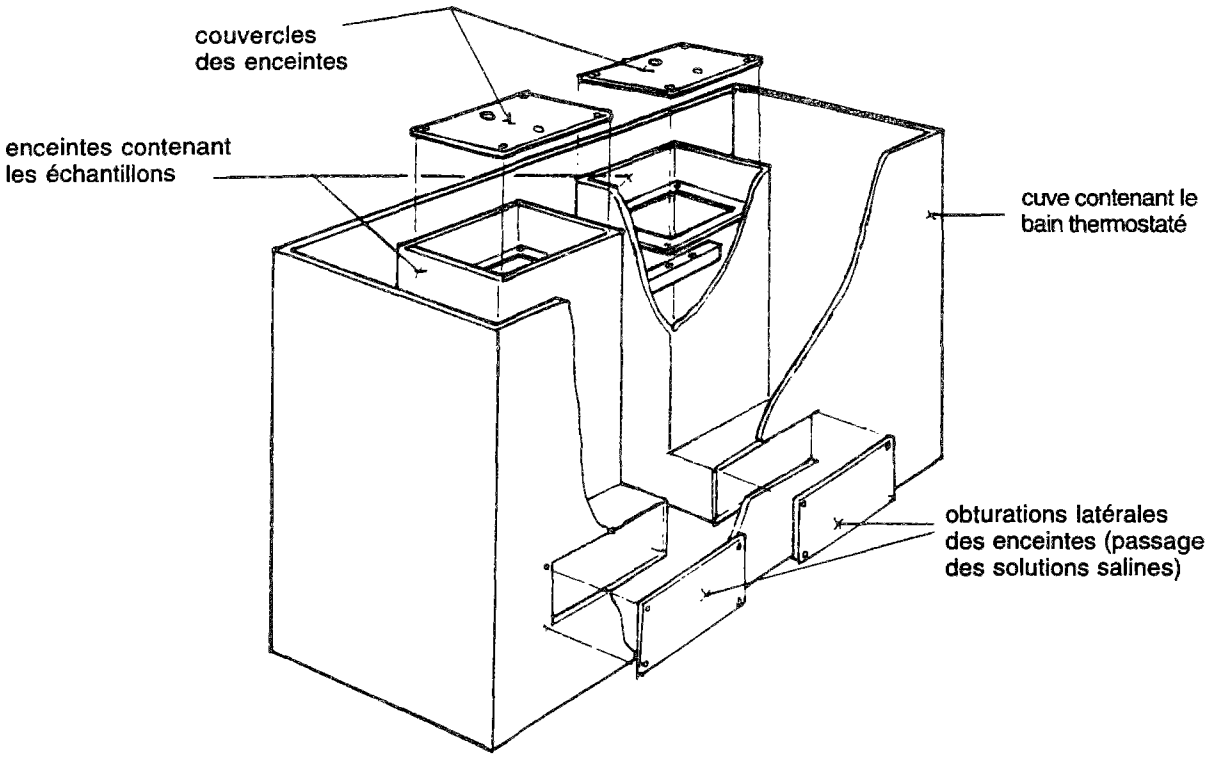


fig. 121 : Schéma du bain thermostaté conçu pour la mesure des déformations diamétrales hygrométriques libres de disques minces de pcd et de béton durci (exp. **5000**).

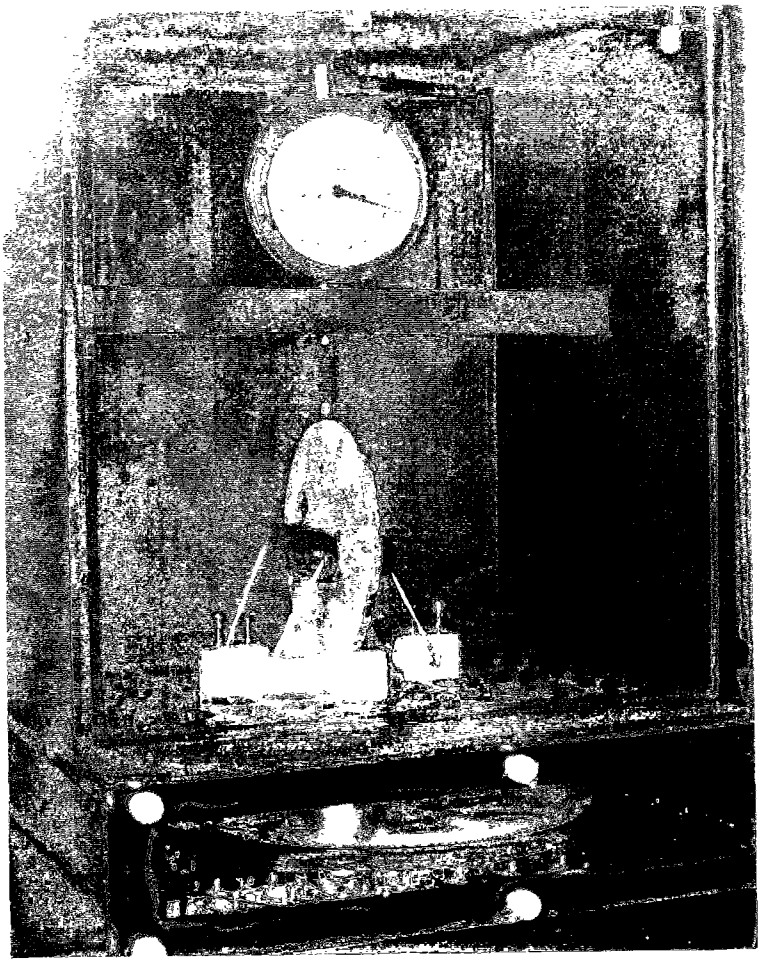


photo 41 : Dispositif de mesure de la déformation diamétrale hygrométrique libre d'un disque de béton durci (exp. **5000**).

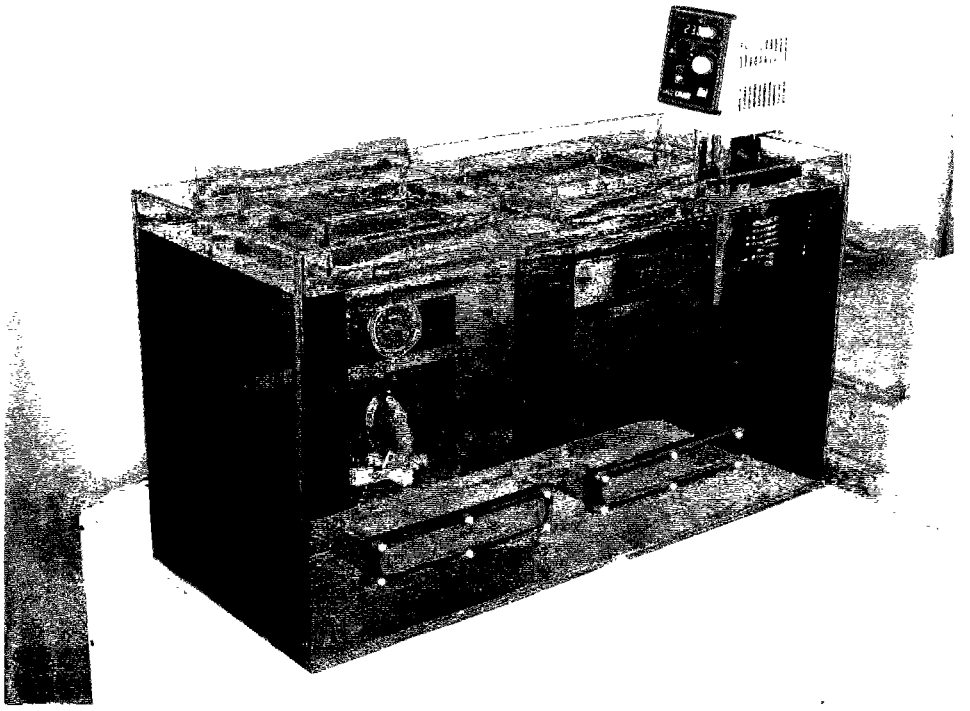


photo 42 : Vue d'ensemble d'un bain thermostaté destiné à l'expérience **5000**, en cours de montage au L.R.P.C. d'Angers.

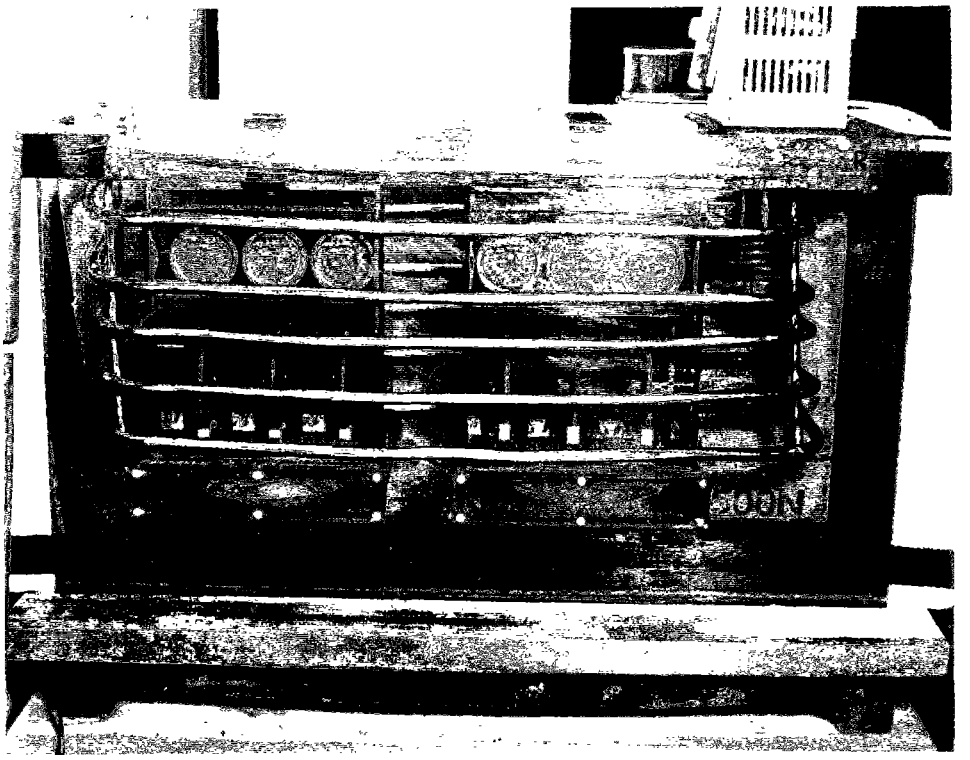


photo 43 : Vue latérale d'un bain thermostaté au cours de l'expérience **5000**. La lecture des comparateurs s'effectue à travers la cuve transparente.

V.3 - Résultats

Les résultats chiffrés de microdéformations de retrait hygrométrique (valeurs absolues des ε précédemment définies), obtenues à l'équilibre au cours de la désorption par paliers successifs de H.R. = 90,4 % à H.R. = 12 % et calculées en prenant pour l_0 la valeur mesurée à H.R. = 90,4 %, sont résumés dans le tableau suivant, au stade actuel de l'expérience, pour les matériaux de la Série n° 2. Les valeurs des déformations données représentent la moyenne calculée avec 3 échantillons.

	Microdéformations			
H.R. (en %)	**CO**	**CH**	**BO**	**BH**
90,4	0	0	0	0
80,1	733	500	157	186
71,5	1170	818	297	231
63,2	-	1250	419	-
53,5	2118	1635	663	351
33	2810		-	417
12	3485		680	496

tableau 46 : Déformations diamétrales hygrométriques libres obtenues en désorption, à T = 23 °C, sur des disques d'épaisseur environ 3 mm de matériaux de la Série n° 2 âgés d'un an et demi au départ de l'expérience (exp. **5000**).

Les courbes isothermes complètes des microdéformations (ε) obtenues à l'équilibre, en désorption ou en adsorption, en fonction de l'H.R., sont représentées dans la figure suivante (ε est calculée en prenant pour l_0 la valeur mesurée à H.R. = 90,4 %).

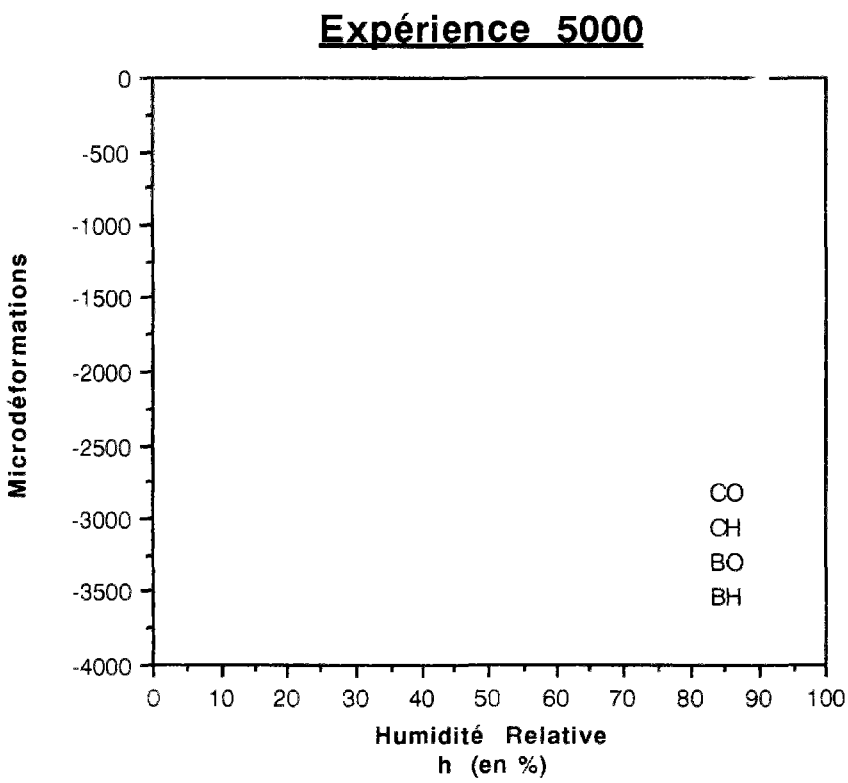


fig. 122 : Déformations diamétrales hygrométriques libres obtenues, à T = 23 °C, sur des disques d'épaisseur environ 3 mm de matériaux de la Série n° 2 âgés d'un an et demi au départ de l'expérience (exp. **5000**).

V.4 - Analyse des résultats

Le fait de mesurer les déformations relatives à de petits créneaux d'H.R. sur des disques d'épaisseur millimétrique présente un double avantage :
- on obtient des valeurs d'équilibre avec des cinétiques raisonnables (identiques à celles correspondant à la mesure isotherme des teneurs en eau, cf. § II),
- on se rapproche des conditions de déformations sans contrainte et donc des déformations intrinsèques au matériau à une humidité relative donnée, qui sont supérieures à celles mesurées sur des structures plus grosses qui fissurent à cause des gradients.

Bien que les déformations de la pcd puissent être reliées aux types d'eau présents, il est difficile de déterminer précisément les quantités associées à chaque type.

Une hystérésis est mise en évidence entre désorption et adsorption, dans la zone où nous avons, pour le béton "BO", d'ores et déjà des résultats, au stade actuel des expérimentations. Cette hystérésis, comme pour les isothermes obtenues au Chapitre III, témoigne qu'un retrait (temporairement) irréversible a eu lieu.

V.4.1 - Comparaison avec les résultats de la littérature

Certains de nos résultats peuvent être comparés avec ceux de K.K. HANSEN du L.B.M. de Lyngby (Danemark) obtenus dans le cadre du Projet Européen *SCIENCE* ("*Characterization of Microstructure as a tool for prediction of moisture transfer in porous materials*") commun à nos deux laboratoires. Les expériences de retrait de dessiccation du L.BM. ont été réalisées sur des éprouvettes de pâtes de formulations similaires à "CO" et "CH" (éprouvettes préalablement sous forme de cylindres Ø 22,5 x 100 mm et conservées dans l'eau saturée en

chaux) découpées afin d'avoir un profil en S (épaisseur exposée au séchage ≈ 3 mm), [171]. La mesure des déformations longitudinales, au cours du séchage à H.R. = 58 % et à H.R. = 11 % de ces éprouvettes, a été effectuée à T = 19,5 °C avec un appareil précis au micromètre. Les valeurs obtenues (lues sur graphiques) sont données dans le tableau suivant :

H.R. (en %)	Microdéformations	
	CO	CH
58	2400	1000
11	5000	2300

tableau 47 : Déformations longitudinales hygrométriques libres obtenues en désorption, par K.K. HANSEN du L.B.M. de Lyngby (Danemark).

En ce qui nous concerne, nous avons obtenu, lors du passage de H.R. = 90,4 % à H.R. = 58 %, ε = 2000 µdéf., pour "CO", et ε = 1300 µdéf., pour "CH". L'ordre de grandeur semble donc bien conservé entre nos résultats respectifs. La valeur que nous avons obtenue pour "CO" lors du passage de H.R. = 90,4 % à H.R. = 12 % (ε = 3500 µdéf.) est toutefois inférieure à celle du L.B.M.. Nous ne disposons pas encore de la valeur correspondante pour "CH" pour pouvoir la comparer elle aussi.

Cependant, nous pouvons aussi comparer les résultats que nous avons obtenus sur "CO" avec les résultats publiés par FERRARIS & WITTMANN en 1987, [157], concernant le retrait hygrométrique à T = 20 °C d'une pâte de ciment âgée de 28 jours et de rapport E/C = 0,3 (pâte possédant une microstructure que nous pouvons supposer comparable à celle de notre matériau). Les déformations longitudinales correspondantes (lues sur graphiques) sont données dans le tableau suivant :

H.R. (en %)	Micro-déformations
90,4	0
80,1	1500
53,5	2000
33	3000
12	3500

tableau 48 : Déformations longitudinales hygrométriques libres obtenues en désorption, à T = 20 °C, sur une pâte de ciment âgée de 28 jours et de rapport E/C = 0,3, [157].

Nous pouvons constater le bon accord entre nos mesures et celles de cette référence au-dessous de H.R. = 80,1 %.

V.4.2 - Comparaison entre pcd et béton

Dans un béton, les déformations hygrométriques de la pâte sont restreintes par la présence d'agents inertes tels que les granulats, il est donc correct que les déformations des bétons soient inférieures à celles des pcd correspondantes.

Cependant, dans les bétons, un état de contrainte complexe est engendré, ce qui fait qu'il est difficile d'obtenir une relation directe entre la déformation d'un béton et celle de la pcd correspondante.
Nous pouvons tout de même dire que les déformations enregistrées sur les bétons "BO" et "BH" représentent environ 25 % de celles des pâtes correspondantes "CO" et "CH" (la valeur obtenue sur "BH" à H.R. = 80,1 %, sujette à caution, n'est pas prise en compte).
Les déformations des bétons sont faibles, il est donc difficile d'avoir une bonne précision sur les mesures. En particulier, les variations enregistrées, à partir de H.R. = 53,5 % en désorption, sont très réduites (à ce stade nous nous trouvons limités par la précision des comparateurs).

V.4.3 - Comparaison entre matériaux ordinaires et T.H.P.

Les déformations d'équilibre obtenues sur les matériaux T.H.P. sont inférieures à celles mesurées sur les matériaux ordinaires. Elles représentent environ 70 % de ces dernières.
Les formulations T.H.P. présenteront donc l'avantage d'avoir un retrait de dessiccation plus faible que les formulations ordinaires à une H.R. donnée.

V.4.4 - Comparaison avec les déformations endogènes

Comparons, dans un domaine d'H.R. donné, les déformations hygrométriques avec les déformations endogènes que nous avions obtenues avec les mêmes formulations (cf. Chap. I).
Cette comparaison n'est naturellement possible que pour le domaine d'H.R. couvert par l'autodessiccation des matériaux considérés. Ce domaine sera donc plus grand avec les matériaux T.H.P., vu qu'ils subissent une intense autodessiccation. Nous compléterons toutefois, à titre indicatif, les valeurs expérimentales de déformations endogènes des formulations ordinaires avec les valeurs (*) calculées à partir des droites de corrélation existant entre les déformations endogènes et l'humidité relative (cf. Chap. I).

	Microdéformations			
Formulation	$\varepsilon_{endo.}$ 90,4%-->80,1%	$\varepsilon_{hygro.}$ 90,4%-->80,1%	$\varepsilon_{endo.}$ 90,4%-->71,5%	$\varepsilon_{hygro.}$ 90,4%-->71,5%
CO	792 (*)	733	1453 (*)	1170
CH	380	500	684 (*)	818
BO	191 (*)	157	350 (*)	297
BH	140	186	210	231

tableau 49 : Comparaison entre déformations libres endogènes et hygrométriques pour les matériaux de la Série n° 2.

Dans un domaine d'H.R. donné, les valeurs des déformations endogènes et hygrométriques obtenues sont plutôt comparables, bien que les éprouvettes soient tout à fait différentes.

V.4.5 - Fissuration superficielle

Nous avons vu (cf. Troisième Partie, Chap. I) que, lors du séchage d'éprouvettes de pcd ou de béton, une microfissuration ou une fissuration de "peau" se développait, résultat des efforts de traction dans cette zone (retraits différentiels).
A l'échelle de nos échantillons, si une fissuration de peau se produisait, elle serait instable et traverserait l'épaisseur. Ceci provoquerait la fragilisation de l'échantillon qui, en tout cas pour les pcd, se briserait. Le fait que nous n'ayons constaté rien de tel sur nos échantillons, porte à

croire que la fissuration de "peau" est réduite dans nos échantillons, grâce à la faible ampleur des gradients imposés par les paliers d'H.R. au cours de nos expériences.

V.5 - Application au séchage des structures

Les déformations de retrait enregistrées sur les structures résultent à fois des déformations endogènes et des déformations hygrométriques potentielles (liées à l'ambiance environnante) et aussi des effets de structure.
Pour obtenir la déformation potentielle totale (sans effet de structure), par exemple à l'équilibre à H.R. = 50 %, il n'est pas possible de simplement superposer les deux déformations, à cause du couplage existant entres elles.
Il est facile de tenir compte de l'état hydrique résultant de l'autodessiccation dans le calcul de déformations hygrométriques consécutives aux déformations endogènes.
Par contre, il est plus difficile de connaître les déformations endogènes d'un matériau simultanément soumis à un séchage En effet, les déformations endogènes, et donc l'hydratation, dépendent de l'état hygrométrique du matériau qui sera dans ce cas fonction de l'ambiance et qui ne sera pas uniforme dans toute la structure.
Il est par conséquent très difficile que connaître la déformation potentielle totale d'une structure exposée à H.R. = 50 %, dès l'âge d'un jour, ce qui est pourtant la situation réelle des ouvrages *in situ*.

A titre indicatif, et bien que ce ne soit pas le cas réel des ouvrages, nous pouvons effectuer le calcul de la déformation potentielle totale à l'équilibre d'une éprouvette soumise à un séchage à H.R. = 53,5 %, seulement à l'âge de 6 mois, dans le cas où l'on considère les matériaux "CO", "CH", "BO" et "BH" :

Pour "CO" : $\varepsilon_{tot.} = \varepsilon_{endo.}(6\ mois) + \varepsilon_{hygro.}(93\ \% \rightarrow 53{,}5\ \%) = 995 + 2400 \approx 3400\ \mu déf.$
Pour "CH" : $\varepsilon_{tot.} = \varepsilon_{endo.}(6\ mois) + \varepsilon_{hygro.}(80\ \% \rightarrow 53{,}5\ \%) = 1630 + 1135 = 2765\ \mu déf.$

Pour "BO" : $\varepsilon_{tot.} = \varepsilon_{endo.}(6\ mois) + \varepsilon_{hygro.}(95\ \% \rightarrow 53{,}5\ \%) = 130 + 900 \approx 1030\ \mu déf.$
Pour "BH" : $\varepsilon_{tot.} = \varepsilon_{endo.}(6\ mois) + \varepsilon_{hygro.}(71{,}5\ \% \rightarrow 53{,}5\ \%) = 205 + 120 \approx 325\ \mu déf.$

Ce calcul suppose que les déformations endogènes sont négligeables pendant le séchage.

Les déformations totales obtenus dans ce cas pour les matériaux T.H.P. sont plus faibles que pour les matériaux ordinaires.

Références Bibliographiques du Chapitre IV :

[11], [15], [21], [57], [63], [70], [71], [73], [76], [88], [89], [91], [112], [118], [146], [147], [148], [150], [157], [164], [171].

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude que nous avons menée sur la base d'une panoplie de méthodes expérimentales particulièrement large, a apporté de nombreux résultats.

Tout d'abord, elle nous a permis, grâce à des corrélations appropriées, de détecter les paramètres pertinents pour l'étude microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons.
De plus, nous avons pu mettre en évidence des propriétés intrinsèques de ces matériaux, en comparant les résultats obtenus par différentes techniques et sur différentes formulations de matériaux.
Ainsi, par exemple, nous sommes parvenus à la représentation de l'adsorption, sur le domaine des faibles humidités relatives, sous la forme d'une "courbe t", valable pour toutes les pcd et tous les bétons, qui est donc une isotherme universelle, pouvant servir de référence pour ces matériaux et dont nous pouvons imaginer l'intérêt pour la modélisation.
Un autre exemple réside dans le fait que nous savons désormais isoler dans la distribution des tailles de pores d'une pcd (ou d'un béton) les modes poreux propres (ie intrinsèques) au gel C-S-H et ceux dépendant de la formulation du matériau. Nous avons notamment mis en évidence jusqu'à quelles dimensions de pores intervenaient les spécificités des matériaux T.H.P..

Nous avons pu accéder à des propriétés spécifiques à certains types de formulations, telles que celles des matériaux T.H.P., matériaux pour lesquels peu d'études aussi complètes avaient été réalisées auparavant (en particulier, des cycles isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau avec mesure des teneurs en eau et des déformations).
Ainsi, nous pouvons dire que dans une structure en béton T.H.P. (du type "BH") *in situ*, les transferts (liquides, ioniques ou gazeux) seront particulièrement limités de manière relative, par rapport à des matériaux ordinaires, mais aussi de manière absolue, et ceci pour deux raisons essentielles :

- la compacité de la microstructure
Les résultats de nos diverses expériences illustrent le caractère particulièrement compact de la microstructure d'un béton T.H.P. : très faible porosité volumique totale, très faibles rayons des pores de la matrice ciment (l'essentiel du volume poreux correspond à des pores de rayon $r_p \leq 25$ Å), perméabilité (k') de la matrice ciment de l'ordre de cent fois inférieure à celle d'une pcd classique.

- une forte autodessiccation
Les processus physico-chimiques relatifs à l'hydratation du ciment conduisent à une autodessiccation qui peut porter le cœur d'une structure en B.T.H.P. à une H.R. interne de 75 % au bout de 2 mois. Donc, suivant la formulation du béton T.H.P. considéré, le matériau dans lequel règnera une H.R. interne de 70 - 75 %, sera rapidement en équilibre (hormis les cycles saisonniers) avec l'atmosphère du milieu environnant pour laquelle l'H.R. moyenne annuelle, dans nos régions, est d'environ 70 %. Ceci implique que les transferts hydriques relatifs au séchage du matériau seront pratiquement inexistants dans de telles conditions.

Ces faibles possibilités de transfert sont d'un grand intérêt pour la durabilité du matériau.

En outre, il faut noter que les expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau que nous avons mises au point, dans le cadre de ce travail, présentent un intérêt considérable.

Le dispositif et le protocole expérimentaux sont particulièrement simples et économiques.

Ils permettent de tester toute formulation, non seulement de pâte de ciment, mais aussi de béton (et à fortiori de mortier), ce qui est très rare pour une méthode d'analyse physico-chimique, et fournissent pour ces matériaux, des données fiables et représentatives, directement exploitables ou intégrables

dans une banque de données ou un modèle numérique (de transfert ou de retrait hydrique, par exemple).
On se rend compte de l'intérêt que peut présenter une technique qui autorise le test d'un béton à partir du simple sciage d'une éprouvette, ceci dans l'état hydrique où il se trouve (sans séchage ou dégazage préalable) et qui permet de faire subir à cet échantillon tout cycle hydrique (de désorption et d'adsorption) et notamment ceux que le matériau subirait *in situ*.
Ainsi, les quantités d'eau adsorbées qui sont mesurées au cours des expériences, peuvent - elles être traduites en teneurs en eau molaires, massiques ou volumiques, suivant l'exploitation que l'on prévoit d'en faire.
Les résultats que l'on obtient à partir de ces expériences sont suffisamment précis pour que l'on puisse les analyser à partir de théories physiques et en tirer une caractérisation texturale particulièrement complète du matériau testé, en termes par exemple de surface spécifique, de porosité, de répartition des volumes poreux en fonction des rayons de pores, ...
Si ce sont les déformations qui sont enregistrées, au cours de ces expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, nous avons pu constater que l'on disposait là d'une méthode originale permettant d'accéder aux déformations d'équilibre, à une humidité relative donnée, homogène dans tout le matériau, dans des conditions de fissuration réduite.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - ACKER (P.)
Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique - Paris : L.C.P.C., 1988 - 121 p.
(Thèse de doctorat de l'E.N.P.C. : Paris - 1987).

2 - BUIL (M.)
Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante - Paris : L.C.P.C., 1979 - 72 p.
(Thèse de docteur-ingénieur de l'E.N.P.C. : Paris - 1979).

3 - BUIL (M.)
Les retraits du béton. *"Journées de Physique"*, Les Arcs, France, 1987, thème : L'eau dans les matériaux, pp 29-35.

4 - FAUDOT (D.)
Étude structurale d'un corps poreux. Pétrole et Techniques, 1980, n° 273, pp 19-29.

5 - FELDMAN (R.F.) - SWENSON (E.G.)
Volume change on first drying of hydrated Portland cement with and without admixtures. Cem. and Conc. Research, 1975, vol. 5, pp 25-35.

6 - GERTIS (K.) - WERNER (H.)
La problématique de l'analyse poreuse des matériaux de construction. U.T.I., traduit de Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, 1976, n° 258, pp 5-36.

7 - GREGG (S.J.)
The gas/solid interface, in *" The surface chemistry of solids"*, chap. 2, 2nd edition, Chapman and Hall, 1961.

8 - KAMP (C.L.)
Le transfert d'humidité dans la pâte de ciment durcie. Chronique des matériaux de construction, EPF de Lausanne, 1987, pp 419-424.

9 - KAMP (C.L.) - WITTMANN (F.H.)
The mechanisms of moisture flow through porous materials. Moisture transfer mechanisms and drying, in Proceedings of the *2nd International Colloquium "Materials Science and Restoration"*, sept. 1986, Technische Akademie Esslingen, 1987, pp 165-172.

10 - MEHTA (P.K.)
Hardened cement paste - Microstructure and its relationship to properties, in Proceedings of the *"8th International Congress on the Chemistry of Cement"*, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, sous-thème 2.2 : Microstructure of hardened cement paste and its effect on behaviour. Finep, Rio de Janeiro, 1986, vol. 1, pp 113-121.

11 - MENSI (R.) - ACKER (P.) - ATTOLOU (A.)
Séchage du béton : analyse et modélisation. Materials and Structures, 1988, n° 21, pp 3-12.

12 - OBERHOLSTER (R.E.)
Pore structure, permeability and diffusivity of hardened cement paste and concrete in relation to durability : status and prospects, in Proceedings of the *"8th International Congress on the Chemistry of Cement"*, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, sous-thème 4.1 : Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability. Finep, Rio de Janeiro, 1986, vol. 1, pp 323-335.

13 - PATEL (R.G.) - KILLOH (D.C.) - PARROTT (L.J.) - GUTTERIDGE (W.A.)
Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste. Materials and Structures, 1988, n° 21, pp 192-197.

14 - PIHLAJAVAARA (S.E.)
A review of some of the main results of a research on the ageing phenomena of concrete : effect of moisture conditions on strength, shrinkage and creep of mature concrete. Cem. and Conc. Research, 1974, vol. 4, pp 761-771.

15 - PIHLAJAVAARA (S.E.)
Estimation of drying of concrete at different relative humidities and temperatures of ambient air with special discussion about fundamental features of drying and shrinkage, in "Creep and shrinkage in concrete structures", 1982, pp 87-168.

16 - PROST (R.)
États de l'eau dans les matériaux finement divisés. *"Journées de Physique"*, Les Arcs, France, 1987, thème : L'eau dans les matériaux, pp 7-12.

17 - QUENARD (D.) - LAURENT (J.P.) - SALLEE (H.)
Comportement dynamique des matériaux du bâtiment vis à vis de l'humidité, in Proceedings of the *"First International RILEM Congress"*, Versailles, France, 1987, vol. 1 : Pore structure and materials properties. Chapman and Hall, 1987, pp 261-268.

18 - REGOURD (M.)
L'eau, ses différents états dans le béton. Séminaire *"Le béton et l'eau"*, St Rémy-Lès-Chevreuse, France, 1985, 19 p.

19 - SIERRA (R.)
Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques - Paris : L.C.P.C. : 1974 - 283 p.
(Thèse de docteur ès-sciences physiques : Rennes : 1974).

20 - SIERRA (R.)
Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C_3S et de ciment Portland. Bull. Liaison LPC, 1982, n° 117, pp 77-81.

21 - VERBECK (G.J.) - HELMUTH (R.H.)
Structures and physical properties of cement paste (principal paper), in Proceedings of the *"5th International Congress on the Chemistry of Cement"*, Tokyo, Japan, 1968, Session III.1 : Structures and physical properties of cement paste. Cement Association of Japan, Tokyo, 1968, vol. 3, pp 1-32.

22 - BEAUDOIN (J.J.) - BROWN (P.W.)
The structure of hardened cement paste, in Proceedings of the *"9th International Congress on the Chemistry of Cement"*, New Delhi, India, 1992, thème III.C : Structural models for hydrated cement pastes. National Council for cement and building materials, New Delhi, 1992, vol. 1, pp 485-525.

23 - WITTMANN (F.H.)
Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste. Materials and Structures, 1968, vol. 1, n° 6, pp 547-552.

24 - WITTMANN (F.H.)
Étude de la force d'adhésion en fonction du mouillage. Colloque RILEM *"Liaisons de contact dans les matériaux composites utilisés en génie civil"*, Toulouse, France, 1972, pp 174-184.

25 - WITTMANN (F.H.)
The structure of hardened cement paste - A basis for better understanding of the material properties, in the Proceedings of the Conference *"Hydraulic cement pastes : their structure and properties"*, Sheffield, U.K., 1976. Cement and Concrete Association, Sheffield, 1976, pp 96-117.

26 - WITTMANN (F.H.)
Water and mechanical properties of concrete. Séminaire *"Le béton et l'eau"*, St Rémy-Lès-Chevreuse, France, 1985, 19 p.

27 - BIER (TH.A.) - KROPP (J.) - HILSDORF (H.K.)

Carbonation and realkanization of concrete and hydrated cement paste, in Proceedings of the *"First International RILEM Congress"*, Versailles, France, 1987, vol. 3 : Durability of construction materials. Chapman and Hall, 1987, pp 927-934.

28 - BAZANT (Z.P.) - NAJJAR (L.J.)
Drying of concrete as a non linear diffusion problem. Cem. and Conc. Research, 1971, vol. 1, pp 461-473.

29 - ILLSTON (J.M.) - DINWOODIE (J.M.) - SMITH (A.A.)
Concrete, timber and metals. The nature and behaviour of structural materials, chap 6 : Environmental volume change in concrete, 1979, pp 189-202.

30 - MENSI (R.)
Étude du comportement hygrométrique du béton, 116 p.
(Mémoire de D.E.A. : ENI Tunis : 1983).

31 - FRIAA (A.) - MENSI (R.) - ACKER (P.)
Étude du transfert simultané de la teneur en eau et de la chaleur dans le béton, in Proceedings of the *"First International RILEM Congress"*, Versailles, France, 1987, vol. 3 : Durability of construction materials. Chapman and Hall, 1987, pp 1266-1273.

32 - DAÏAN (J.F.)
Diffusion de vapeur d'eau en milieu poreux. Influence d'une phase capillaire dispersée. *"Journées de Physique"*, Les Arcs, France, 1987, thème : L'eau dans les matériaux, pp 71-76.

33 - QUENARD (D.) - SALLEE (H.)
Développement d'un banc de sorption simplifié.*"Journées de Physique"*, Les Arcs, France, 1987, thème : L'eau dans les matériaux, pp 213-215.

34 - MAMILLAN (M.)
Répartition de la teneur en eau dans le béton durci. Annales de l' I.T.B.T.P., 1973, n° 309-310, pp 30-34.

35 - HAGYMASSY (J.JR) - BRUNAUER (S.) - MIKHAIL (R. SH.)
Pore structure analysis by water vapour adsorption - t-curves for water vapour. Journal of Colloïd and Interface Science, 1969, vol. 29, n° 3, pp 485-491.

36 - DIAMOND (S.)
The microstructures of cement paste in concrete, in Proceedings of the*"8th International Congress on the Chemistry of Cement"*, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, sous-thème 2.2 : Microstructure of hardened cement paste and its effect on behaviour. Finep, Rio de Janeiro, 1986, vol. 1, pp 122-147.

37 - BAROGHEL (V.)
Etude de la sorption de l'eau dans le béton durci, 1989, 109 p.
(Mémoire de D.E.A. de l'E.N.P.C. : Paris, 1989).

38 - FRIPAT (J.) - CHAUSSIDON (J.) - JELLI (A.)
Chimie-physique des phénomènes de surface - Applications aux oxydes et aux silicates.Paris: Masson, 1971, 387 p.

39 - FELDMAN (R.F.) - BEAUDOIN (J.J.)
Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. Cem. and Conc. Research, vol. 21, 1991, pp 297-308.

40 - MASO (J.C.)
La liaison pâte-granulat, in *" Le béton hydraulique "*. Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1982, pp 247-259.

41 - BIJEN (J.M.J.M.) - LARBI (J.A.) - SU ZHAO
The transition zone between cement paste and inserts. Research in civil engineering materials. Annual Report 1988.

42 - MORANVILLE-REGOURD (M.)
Microstructure des B.H.P., in *"Les bétons à Hautes Performances : caractérisation, durabilité, applications"*. Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1992, pp 25-44.

43 - BARON (J.)
Les retraits de la pâte de ciment, in *" Le béton hydraulique "*. Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1982, pp 485-501.

44 - JOHNSTON (G.P.) - SMITH (D.M.) - MELENDEZ (I.) - HURD (A.J.)
Compression effects in mercury porosimetry. Powder technology, 61, n° 3, 1990, pp 289-294.

45 - OLEK (J.) - COHEN (M.D.) - LOBO (C.)
Determination of surface area of Portland cement and silica fume by mercury intrusion porosimetry, ACI materials journal, vol. 87, 5, 1990, pp 473-478.

46 - UCHIKAWA (H.) - UCHIDA (S.) - HANEHARA (S.)
Determination of total pore size distribution in concrete by means of X-ray CT scanner, optical microscopy, mercury intrusion porosimetry and nitrogen gas adsorption-desorption method. Review of the *"42nd general meeting"*. Technical session, may 1988, Tokyo, Japan. The cement association of Japan, 1988, pp 166-169.

47 - MOUKWA (M.) - AITCIN (P.C.)
The effect of drying on cement pastes pore structure as determined by mercury porosimetry. Cem. and Conc. Research, vol. 18, 1988, pp 745-752.

48 - WINSLOW (D.N.) - LIU (D.)
The pore structure of paste in concrete. Cem. and Conc. Research. vol. 20, 1990, pp 227-235.

49 - DETWILER (R.J.) - MONTEIRO (P.J.M.) - WENK (H.R.) - ZENGQIU ZHONG
Texture of calcium hydroxide near the cement paste-aggregate interface. Cem. and Conc. Research, vol. 18, 1988, pp 823-829.

50 - MONTEIRO (P.J.M.) - OSTERTAG (C.P.)
Analysis of the aggregate-cement paste interface using grazing incidence X-ray scattering. Cem. and Conc. Research, vol. 19, n° 6, 1989, pp 987-988.

51 - OKPALA (D.C.)
Pore structure of hardened cement paste and mortar. International journal of cement composites and lightweiht concrete, vol. 11, n° 4, 1989, pp 245-254.

52 - RENHE (Y.) - BAOYUAN (L.) - ZHONGWEI (W.)
Study on the pore structure of hardened cement paste by S.A.X.S.. Cem. and Conc. Research, vol. 20, 1990, pp 385-393.

53 - WINSLOW (D.N.) - DIAMOND (S.)
Specific surface of hardened Portland cement paste as determined by Small-Angle X-ray Scattering. Journal of the American Ceramic Society, vol. 57, n° 5, 1974, pp 193-197.

54 - ZURZ (A.) - ODLER (I.)
XRD studies of Portlandite present in Portland cement paste. Advances in cement Research, vol. 1, n° 1, 1987, pp 27-30.

55 - PARROTT (L.J.) - GEIKER (M.) - GUTTERIDGE (W.A.) - KILLOH (D.)
Monitoring Portland cement hydration : comparison of methods. Cem. and Conc. Research, vol. 20, 1990, pp 919-926.

56 - XU AIMIN
Water desorption isotherms of cement mortar with fly ash. Nordic Concrete Research, 8, 1989, pp 9-23.

57 - FELDMAN (R.F.)
Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated Portland cement, in Proceedings of the *"5th International Congress on the Chemistry of Cement"*, Tokyo, Japan, 1968, Session III.1 : Structures and physical properties of cement paste. Cement Association of Japan, Tokyo, 1968, vol. 3, pp 53-66.

58 - HASHIDA (H.) - TANAKA (K.) - KOIKE (M.)
Moisture distribution in concrete before and after application of finish. *"XI-ème congrès international, CIB 89 : La qualité pour les usagers des bâtiments à travers le monde"*, 19-23 juin 1989, Session II.4, pp 297-306.

59 - HANSEN (F.) - JENSEN (O.M.)
Selfdesiccation shrinkage in low porosity cement-silica mortar, Nordic Concrete Research, 8, 1989, pp 89-102.

60 - FOLLIOT (A.)
Le ciment, in *" Le béton hydraulique "*, Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1982, pp 19-37.

61 - DRON (R.)
Les bases de la chimie des ciments. Rapport de Recherche L.C.P.C., février 1990, 29 p.

62 - BADMANN (R.) - STOCKHAUSEN (N.) - SETZER (M.J)
The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 82, 2, 1981, pp 534-542.

63 - GARBOCZI (E.J.)
Permeability, diffusivity and microstructural parameters : a critical review. Cem. and Conc. Research, vol. 20, 1990, pp 591-601.

64 - KASPERKIEWICZ (J.)
Some aspects of water diffusion process in concrete. Materials and Structures, vol. 5, 28, 1972, pp 209-214.

65 - DAÏAN (J.F.)
Condensation and Isothermal Water Transfert in Cement Mortar - Part I : Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition - Transport in porous media, 3, 1988, pp 563-589.

66 - DAÏAN (J.F.)
Condensation and Isothermal Water Transfert in Cement Mortar - Part II : Transcient condensation of water vapour - Transport in porous media, 4, 1989, pp 1-16.

67 - PARROTT (L.J.)
Measurements and modelling of moisture, microstructure and properties in drying concrete, in Proceedings of the *"First International RILEM Congress"*, Versailles, France, 1987, vol. 1 : Pore structure and materials properties. Chapman and Hall, 1987, pp 135-142.

68 - SALIBA (J.)
Propriétés de transfert hydrique du mortier de ciment : modélisation à l'échelle microscopique; étude à l'échelle macroscopique des effets dynamiques des hétérogénéités.
(Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I : Grenoble, 1990).

69 - QUENARD (D.)
Adsorption et transfert d'humidité dans les matériaux hygroscopiques. Approche du type percolation et expérimentation - Toulouse - 191 p.
(Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse : Toulouse - 1989).

70 - MIAO (B.)
Effets mécaniques dus au retrait de dessiccation du béton - Paris : L.C.P.C., 1989 - 142 p.
(Thèse de doctorat de l'E.N.P.C. : Paris - 1989).

71 - ABIAR (G.)

Cinétique de dessiccation et déformations différées du béton - Analyse et modélisation-Paris: L.C.P.C., 1986 - 226 p.
(Thèse de doctorat de l'E.N.P.C. : Paris - 1986).

72 - DE LARRARD (F.)
Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances. Rapport de recherche LPC n° 149, 1988, 335 p.
(Thèse de doctorat de l'E.N.P.C. : Paris - 1987).

73- PARROTT (L.J.)
An examination of two methods for studying diffusion kinetics in hydrated cements. Materials and structures, vol. 17, 98, 1982, pp 131-137.

74 - MEROUANI (L.)
Phénomènes de sorption et de transfert d'humidité dans les matériaux du bâtiment. Etude expérimentale comparative d'un mortier de ciment et d'un enduit de façade. Grenoble, 1987, 180 p.
(Thèse de doctorat de l' I.N.P.G : Grenoble, 1987).

75 - TADA (S.)
Pore structure and moisture characteristics, in Proceedings of the *"First International RILEM Congress"*, Versailles, France, 1987, vol. 1 : Pore structure and materials properties. Chapman and Hall, 1987, pp 85-91.

76 - GARBOCZI (E.J.) - BENTZ (D.P.)
Analytical and numerical models of transport in porous cementious materials. Mat. Res. Soc. Symposium Proceedings, vol. 176, 1990, pp 675-681.

77 - COSTA (U.) - MASSAZZA (F.)
Permeability and pore structure of cements pastes. Materials Engineering, vol. 1, n° 2, 1989, pp 459-466.

78 - YAMANAKA (S.) - MALLA (P.B.) - KOMARNENI (S.)
Water adsorption properties of alumina pillared clay. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 134, n° 1, 1990, pp 51-58.

79 - OWENS (P.L.)
Water and its role in concrete. Concrete International : design and construction, 11, n° 12, 1989, pp 68-71.

80 - UCHIKAWA (H.) - HANEHARA (S.) - SAWAKI (D.)
Structural change of hardened mortar by drying. *"Third NBC international seminar on cement and building materials"*, 1991, 12 p.

81 - VÖLKL (J.J.) - BEDDOE (R.E.) - SETZER (M.J.)
The specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering. Effect of moisture content and chlorides. Cem. and Conc. Research, vol. 17, 1987, pp 81-88.

82 - UCHIKAWA (H.)
Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure. Journal of Research of the Onoda Cement Company, 40, n° 119, 1988, pp 1-35.

83 - ECKERT (Ph.)
Mécanismes de transport d'eau dans la pâte de ciment durcie. Chantiers, vol. 16, n° 3, 1985, pp 225-228.

84 - QUENARD (D.) - SALLEE (H.) - COPE (R.)
Description des phénomènes de migration de la vapeur d'eau à travers les matériaux microporeux du bâtiment. *"XI-ème congrès international, CIB 89 : La qualité pour les usagers des bâtiments à travers le monde"*, 19-23 juin 1989, Session II.4, pp 327-339.

85 - DUFORESTEL (T.) - FLEURY (G.)

Les effets de l'hygroscopicité sur les transferts d'humidité. *"XI-ème congrès international, CIB 89 : La qualité pour les usagers des bâtiments à travers le monde"*, 19-23 juin 1989, Session II.4, pp 265-272.

86 - QUENARD (D.) - SALLEE (H.)
Transfert de chaleur et d'humidité dans les matériaux de construction. Cahiers du C.S.T.B., n° 290, 1988, pp 49-51.

87 - BAROGHEL BOUNY (V.) - CHAUSSADENT (T.)
Mesures de surface spécifique (par adsorption d'azote) et de porosité (par porosimétrie au mercure) de pâtes de ciment durcies. Rapport de synthèse des essais croisés L.C.P.C./L.E.R.M.. Rapport de Recherche L.C.P.C., sept. 1992, 26 p.

88 - HWANG (C.L.) - YOUNG (J.F.)
Drying shrinkage of Portland cements pastes. I - Microcracking during drying. Cem. and Conc. Research, vol. 14, 1984, pp 585-594.

89 - CEBECI (O.Z.) - AL-NOURY (S.I.) - MIRZA (W.H.)
Strength and drying shrinkage of masonry mortars in various temperature-humidity environments. Cem. and Conc. Research, vol. 19, 1989, pp 53-62.

90 - ROSSI (P.) - ACKER (P.)
A new approach to the basic creep and relaxation of concrete. Cem. and Conc. Research, vol. 18, 1988, pp 799-803.

91 - BUIL (M.) - ACKER (P.)
Creep of silica fume concrete. Cem. and Conc. Research, vol. 15, 1985, pp 463-466.

92 - POWERS (T.C.)
Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste. Proceedings of the *"International Symposium of the Structure of Concrete and its behaviour under load"*, Londres, U.K., 1965, pp 319-344.

93 - NAONO (H.) - HAKUMAN (M.)
Analysis of adsorption isotherms of water vapour for non porous and porous adsorbents. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 145, n° 2, 1991, pp 405-412.

94 - BRUNAUER (S.) - MIKHAIL (R.SH.) - BODOR (E.E.)
Pore structure analysis without a pore shape model. Journal of Colloïd and Interface Science, 24, 1967, pp 451-463.

95 - HAGYMASSY (J.Jr) - BRUNAUER (S.)
Pore structure analysis by water vapour adsorption. II - Analysis of five silica gels. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 33, n° 2, 1970, pp 317-327.

96 - PEARSON (D.) - ALLEN (A.) - WINDSOR (C.G.) - ALFORD (N. Mc N.) - DOUBLE (D.D.)
An investigation of the nature of porosity in hardened cement pastes using Small Angle Neutron Scattering. Journal of Materials Science, vol. 18, 1983, pp 430-438.

97 - WINSLOW (D.N.)
The fractal nature of the surface of cement paste. Cem. and Conc. Research, vol. 15, 1985, pp 817-824.

98 - THURET (B.)
Mesure rapide de l'aire superficielle des solides par adsorption d'azote. Publication du C.E.R.I.L.H., n° 119, extrait de "La revue des matériaux Ciments et Bétons", n° 641, fév. 1969, 11 p.

99 - AÏTCIN (P.C)
L'emploi des fluidifiants dans les B.H.P., in *"Les Bétons à Hautes Performances : caractérisation, durabilité, applications"*. Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1992, pp 45-64.

100 - FOISSY (A.) - PIERRE (A.)

Les mécanismes d'action des fluidifiants. Ciments, bétons, plâtres et chaux, 782, 1990, pp 17-19.

101 - ARANOVICH (G.L.)
New polymolecular adsorption isotherm. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 141, n° 1, 1991, pp 30-43.

102 - DAÏAN (J.F.)
Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau méso et macroporeux. Etude expérimentale du mortier de ciment - Grenoble, 1986 - 319 p.
(Thèse de doctorat ès-Sciences Physiques : Grenoble, 1986).

103 - LONGUET (P.) - BURGLEN (L.) - ZELWER (A.)
La phase liquide du ciment hydraté. Publication du C.E.R.I.L.H., n° 219, extrait de "La revue des matériaux de construction et des T.P", n° 676, 1973, pp 35-41.

104 - ZELWER (A.) - BUIL (M.)
Extraction de la phase liquide des ciments durcis. Bull. Liaison LPC, n° 163, sept. - oct. 1989, inf. 3414, pp 93-97.

105 - CHATTERJI (S.)
On the relevance of expressed liquid analysis to the chemical processes occurring in a cement paste. Cem. and Conc. Research, vol. 21, 1991, pp 269-272.

106 - REARDON (E.J.)
Anion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement-water systems. Cem. and Conc. Research, vol. 20, 1990, pp 175-192.

107 - LARBI (J.A.) - FRAAY (A.L.A.) - BIJEN (J.M.J.M.)
The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems. Cem. and Conc. Research, vol. 20, 1990, pp 506-516.

108 - ATTOLOU (A.) - BELLOC (A.) - TORRENTI (J.M.)
Méthodologie pour une nouvelle protection du béton vis à vis de la dessiccation. Bull. Liaison LPC, n° 164, nov. - déc. 1989, inf. 3443, pp 85-86.

109 - BUIL (M.) - REVERTEGAT (E.) - OLIVIER (J.)
Modelling cement attack by pure water. *"2nd Symposium International ASTM : Stabilization of radioactive wastes and mixed wastes"*, USA, 1990, 25 p.

110 - QUENARD (D.) - SALLEE (H.)
Le transfert isotherme de la vapeur d'eau condensable dans les matériaux microporeux du bâtiment. Cahiers du C.S.T.B., livraison 323, cahier 2525, oct. 1991, pp 1-19.

111 - DRON (R.) - BRIVOT (F.) - MILLET (J.) - TINTURIER (M.H.) - HOMMEY (R.) - LARGENT (R) - GEOFFRAY (J.) - VALLADEAU (R.) - FOURNIER (M.) - LAMBERT (P.) - RIEU (R.)
Les pouzzolanes et les basaltes. N° thématique du Bull. Liaison LPC, recueil des articles des n° 92, 93, 94, nov. 1977 à avril 1978.

112 - BOSTVIRONNOIS (J.L.) - DE LARRARD (F.)
Les bétons à hautes performances aux fumées de silice perdent-ils de la résistance à long terme ? Annales de l'I.T.B.T.P., n° 491, série Béton 277, 1991, pp 27-41.

DE LARRARD (F.) - BOSTVIRONNOIS (J.L.)
On the long-term strength losses of silica fume high-strength concretes. Magazine of Conc. Research, 43, n° 155, 1991, pp 109-119.

113 - ATTOLOU (A.)
Etude du séchage du béton par gammadensimétrie. CR L.C.P.C., A.E.R. 130114, juin 1985.

114 - PLISKIN (L.)
Les B.H.P., propriétés, réglementation. Ciments, bétons, plâtres et chaux, n° 790, 1991, pp 189-191.

115 - MALIER (Y.)
The french approach to using HPC. Concrete International, juillet 1991, pp 28-32.

116 - LE KHAC (V.)
Emploi des B.H.P. dans les ouvrages d'art. Ouvrages d'art, 1991, pp 18-21.

117 - STARK (D.)
The moisture condition of field concrete exhibiting alkali-silica reactivity, in Proceedings of the *"Second International Conference"*, Montreal, Canada, 1991. American Concrete Institute, Detroit, Michigan, 1991, pp 973-987.

118 - ATLASSI (E.)
Some moisture properties of silica fume mortar. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, in Proceedings of the *"4th CANMET/ACI International Conference"*, Istanbul, Turkey, may 1992, vol. 2, pp 903-919.

119 - GUYON (E.)
Matériaux fortement hétérogènes : effets d'échelle et lois de comportement. Materials and Structures, 21, n° 122, 1988, pp 97-105.

120 - COUASNET (Y.)
Contribution à l'étude du transfert de vapeur d'eau en régime permanent et non stationnaire dans les matériaux poreux hygroscopiques. Cahiers du C.S.T.B., livraison 302, cahier 2349, sept. 1989, pp 1-32.

121 - DELCELIER (P.)
Transferts de vapeur. Cahiers du C.S.T.B., livraison 298, cahier 2322, avril 1989, pp 1-18.

122 - DAÏAN (J.F.)
From pore-size distribution to moisture transport properties : particular problems for large pore-size distributions. *"IDS' 92, 8th Int. Drying Symposium"*, Montréal, Canada, 1992, 20 p.

123 - TORRENTI (J.M.)
La résistance du béton au très jeune âge. Bull. Liaison LPC, n° 179, mai - juin 1992, pp 31-41.

124 - HOUST (Y.)
Carbonatation du béton et corrosion des armatures. Chantiers, vol. 15, n° 6, 1984, pp 569-574.

125 - KARI (B.) - PERRIN (B.) - FOURES (J.C.)
Perméabilité à la vapeur d'eau de matériaux de construction : calcul numérique. Materials and Structures, 24, 1991, pp 227-233.

126 - ATLASSI (E.)
Influence of cement type on the desorption isotherm of mortar. Nordic Concrete Research, 10, 1991, pp 25-36.

127 - MAUGIS (D.)
Energie superficielle et tension superficielle des solides. Rapport de Recherche L.C.P.C., 1989, 40 p.

128 - ROUQUEROL (F.)
Texture des solides poreux ou divisés. Techniques de l'ingénieur, P 3645, 1968, 14 p.

129 - REGOURD (M.)
L'hydratation du ciment Portland, in *" Le béton hydraulique "*, Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1982, pp 193-221.

130 - WITTMANN (F.H.)
On the interaction of gel particles in hydrating Portland cement, in Proceedings of the *"International RILEM workshop : Hydration and setting of cements"*, Dijon, France, 1991, pp 235-243.

131 - BUIL (M.)
Comportement physico-chimique du système ciment-fs. Annales de l'I.T.B.T.P., n° 483, mai 1990, série Béton 271, pp 19-29.

132 - VERNET (C.) - CADORET (G.)
Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des B.H.P. pendant les premiers jours, in *"Les B.H.P., caractéristiques, durabilité, applications"*. Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1992, pp 115-128.

133 - I.U.P.A.C. (Recommendations 1984)
SING (K.S.W.) - EVERETT (D.H.) - HAUL (R.A.W.) - MOSCOU (L.) - PIEROTTI (R.A.) - ROUQUEROL (J.) - SIEMIENIEWSKA (T.)
Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, vol. 57, n° 4, 1985, pp 603-619.

134 - LAURENT (J.P.)
Optimisation d'un banc de caractérisation statique et dynamique du comportement hydrique des matériaux de construction. Rapports n° 1 et 2, nov. 91 et oct. 92, 24 et 23 p.

135 - BAROGHEL BOUNY (V.) - CHAUSSADENT (T.)
Caractérisation de la texture d'un béton durci à partir des isothermes de sorption de vapeur d'eau. Bull. Liaison LPC, n° 187, sept-oct. 1993, pp 69-75.

136 - SELLEVOLD (E.J.) - JUSTNES (H.)
High strength concrete binders. Part B : non evaporable water, self-desiccation and porosity of cement pastes with and without condensed silica fume. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, in Proceedings of the *"4th CANMET/ACI International Conference"*, Istanbul, Turkey, may 1992, vol. 2, pp 887-902.

137 - NIKLASSON (G.A.)
Adsorption on fractal structures : applications to cement materials. Cem. and Conc. Research, vol. 23, 1993, pp 1153-1158.

138 - BENTZ (D.P.) - GARBOCZI (E.J.)
Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. Cem. and Conc. Research, vol. 21, 1991, pp 325-344.

139 - HOUST (Y.)
Le retrait de carbonatation. Chantiers, vol. 20, n° 1, 1989, pp 55-60.

140 - MELAND (I.)
Level of calciumhydroxide and mechanisms of carbonation in hardened blended cements. Nordic Concrete Research, 6, 1987, pp 169-178.

141 - DRON (R.) - BRIVOT (F.)
Le gonflement ettringitique. Bull. Liaison LPC, n° 161, mai-juin 1989, pp 25-32.

142 - DRON (R.)
Thermodynamique de la réaction alcali-silice. Bull. Liaison LPC, n° 166, mars-avril 1990, pp 55-59.

143 - DELOYE (F.X.)
Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liant-granulats au sein du béton. Bull. Liaison LPC, n° 161, mai-juin 1989, pp 41-49.

144 - FURLAN (V.) - HOUST (Y.)
Les matériaux pouzzolaniques et leur utlisation. Chantiers, vol. 7, 1980, pp 29-32.

145 - NAONO (H.) - HAKUMAN (M.)
Analysis of porous texture by means of water vapour adsorption isotherm with particular attention to lower limit of hysteresis loop. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 158, 1993, pp 19-26.

146 - SNYDER (K.A.) - CLIFTON (J.R.)
Calculating cement paste and mortar diffusivity from conductivity measurements : preliminary results of a new method. NIST Report NISTIR 5235, Building and Fire Research Laboratory, Gaithersburg, Maryland, USA, 1993, 10 p.

147 - DIAB (H.) - BENTUR (A.) - HEITNER-WIRGUIN (C.) - BEN-DOR (L.)
The diffusion of Cl^- ions through Portland cement and Portland cement-polymers pastes. Cem. and Conc. Research, vol. 18, 1988, pp 715-722.

148 - MIN-HONG ZHANG - GJØRV (O.E.)
Effect of silica fume on pore structure and chloride diffusivity of low porosity cement pastes. Cem. and Conc. Research, vol. 21, 1991, pp 1006-1014.

149 - GARBOCZI (E.J.) - BENTZ (D.P.)
Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. Journal of Materials Science, vol. 27, 1992, pp 2083-2092.

150 - PAGE (C.L.) - SHORT (N.R.) - EL TARRAS (A.)
Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. Cem. and Conc. Research, vol. 11, 1981, pp 395-406.

151 - BARRETT (E.P.) - JOYNER (L.G.) - HALENDA (P.P.)
The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I - Computations from nitrogen isotherms. J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, pp 373-380.

152 - BRUNAUER (S.) - DEWING (L.S.) - DEWING (W.E.) - TELLER (E.J.)
On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1940, pp 1723-1732.

153 - BRUNAUER (S.) - EMMETT (P.H.) - TELLER (E.J.)
Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., 60, 1938, p 309.

154 - YOUNG (D.M.) - CROWELL (A.D.)
Physical adsorption of gases. Chap. 5 : Multilayer adsorption on uniform surfaces. Chap. 6 : Estimation of surface areas by gas adsorption. Edited by Butterworths, London, 1962, pp 137-246.

155 - LITVAN (G.G.)
Variability of the nitrogen surface area of hydrated cement paste. Cem. and Conc. Research, vol. 6, 1976, pp 139-144.

156 - BRUN (M.) - LALLEMAND (A.) - QUINSON (J.F.) - EYRAUD (C.)
A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry. Thermochimica Acta, 21, 1977, pp 59-88.

157 - FERRARIS (C.F.) - WITTMANN (F.H.)
Retrait de la pâte de ciment durcie. Chantiers, n° 4, 1987, pp 289-292.

158 - SCRIVENER (K.L.) - WIEKER (W.)
Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures, in Proceedings of the *"9th International Congress on the Chemistry of Cement"*, New Delhi, India, 1992, thème III.A. National Council for cement and building materials, New Delhi, 1992, vol. 1, pp 449-482.

159 - TAYLOR (H.F.W.)
Chemistry of cement hydration, in Proceedings of the *"8th International Congress on the Chemistry of Cement"*, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, sous-thème 2.1 : Physical chemistry of hydration process ; influence of minor components and admixtures. Finep, Rio de Janeiro, 1986, vol. 1, pp 82-110.

160 - MAGGION (R.) - TINET (D.) - LEVITZ (P.) - VAN DAMME (H.) - FAUGERE (A.M.)
Microtextural evolution of CSH pastes during hydration, in Proceedings of the *"International RILEM workshop : Hydration and setting of cements"*, Dijon, France, 1991, pp 369-379.

161 - NONAT (A.) - MUTIN (J.C.)
From hydration to setting, in Proceedings of the *"International RILEM workshop : Hydration and setting of cements"*, Dijon, France, 1991, pp 171-191.

162 - TANEV (P.T.) - VLAEV (L.T.)
An attempt at a more precise evaluation of the approach to mesopore size distribution calculations depending on the degree of pore blocking. Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 160, 1993, pp 110-116.

163 - PIERCE (C.)
Computation of pore sizes from physical adsorption data. J. Phys. Chem., 57, 1953, pp 149-152.

164 - PERRATON (D.) - CARLES-GIBERGUES (A.) - AÏTCIN (P.C.)
La perméabilité vue par le chercheur, in *"Les bétons à Hautes Performances : caractérisation, durabilité, applications"*. Presses de l'E.N.P.C., Paris, 1992, pp 263-284.

165 - DE BOER (J.H.) - LIPPENS (B.C.)
Studies on pore systems in catalysts. V- The t-method. Journal of catalysis (USA), 4, 1965, pp 319-323.

166 - POWERS (T.C.) - BROWNYARD (T.L.)
Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. ACI Journal, Proc., vol. 43, part 1 to 9, 1946-47-48.

167 - MAGGION (R.)
Etude de l'évolution de la microstructure de pâtes de silicate tricalcique - Orléans, 1992, 187 p (Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, Orléans, 1992).

168 - NICOLAS (P.)
Modélisation mathématique et numérique des transferts d'humidité en milieu poreux - Paris, 1992, 218 p.
(Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Paris, 1992).

169 - HUA (C.)
Analyses et modélisations du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante - Paris, 1992, 160 p.
(Thèse de doctorat de l'E.N.P.C. : Paris, 1992).

170 - HEDENBLAD (G.)
Moisture permeability of mature concrete, cement mortar and cement paste - Lund (Suède), 1993, 250 p.
(Thèse de doctorat de l'Université de Lund : Lund, 1993).

171 - SCIENCE Project CT 91-0737
Characterization of microstructure as a tool for prediction of moisture transfer in porous media. Annual reports 1 (92-93) and 2 (93-94).

ANNEXES

Sommaire

- **Annexe I** : Les Forces Intermoléculaires d'Attraction
- **Annexe II** : Les Théories concernant l'Adsorption de Molécules de Gaz ou de Vapeur sur un Solide
- **Annexe III** : L'Equation de LAPLACE
- **Annexe IV** : Rappel Thermodynamique : le Potentiel Chimique
- **Annexe V** : Les Ciments Normalisés
- **Annexe VI** : La Formule de BOGUE
- **Annexe VII** : Compléments sur l'Hydratation du Ciment Portland
- **Annexe VIII** : La méthode des Solutions Salines Saturées - Application aux Expériences de Sorption de Vapeur d'Eau -
- **Annexe IX** : Caractéristiques des Matériaux de la Série n° 1 (formulations "B" et "C")
- **Annexe X** : Caractéristiques des Matériaux de la Série n° 2 (formulations "BO" et "CO" , "BH" et "CH")
- **Annexe XI** : Caractéristiques Techniques des Appareils d'Essais

ANNEXE I

Les Forces Intermoléculaires d'Attraction

I - LES FORCES DE VAN DER WAALS

Les forces intermoléculaires de VAN DER WAALS sont dues aux interactions électromagnétiques produites par les fluctuations continuelles de la distribution des électrons à l'intérieur des molécules. Elles résultent de l'attraction des électrons d'une molécule pour les noyaux d'une molécule voisine. L'intensité de ces forces augmente donc avec le nombre d'électrons de la molécule étudiée.

Ce sont des forces attractives en $1/d^7$ (correspondant à des énergies potentielles en $1/d^6$) et orientées (d étant la distance intermoléculaire).

Les énergies mises en jeu sont très faibles, comparées aux énergies des liaisons chimiques (quelques dixièmes de $kJ.mol^{-1}$).

Les forces de VAN DER WAALS comprennent :

- les forces d'orientation entre molécules formant des dipôles permanents (KEESOM, 1912),
- les forces d'induction entre dipôles permanents et dipôles induits (DEBYE, 1920),
- les forces de dispersion entre dipôles fluctuants (la fluctuation, d'une fréquence de l'ordre de 10^{15} à 10^{18} Hz, étant pour chaque atome celle de la position du centre de gravité des électrons par rapport au noyau, LONDON, 1930).

Les forces de dispersion prédominent sur celles d'orientation et d'induction, sauf dans le cas de molécules très polaires.

Les forces de VAN DER WAALS sont responsables de la cohésion des gaz rares à l'état liquide ou solide (cristaux moléculaires de VAN DER WAALS).
Un autre exemple qui illustre le rôle de ces forces est la physisorption associant un solide et un gaz par l'intermédiaire de liaisons de VAN DER WAALS.

I.1 - Rayon de VAN DER WAALS

Si seules intervenaient les forces attractives de VAN DER WAALS, il ne serait pas possible d'expliquer l'existence d'une distance intermoléculaire d'équilibre (d_e).
Nous sommes donc devant la nécessité d'admettre l'existence de forces de répulsion intermoléculaires, ces forces étant dues à l'impénétrabilité des molécules les unes dans les autres.

A ces forces de répulsion, correspond une énergie potentielle positive en $1/d^n$, avec $n >> 6$.

L'énergie d'interaction entre deux molécules, distantes de d, peut donc s'écrire :

$$V = -\lambda_1/d^6 + \lambda_2/d^n \qquad \text{où} \qquad \lambda_1, \lambda_2 : \text{constantes}$$

Une des expressions empiriques les plus utilisées pour l'énergie d'interaction correspond à $n = 12$ ("potentiel de LENNARD - JONES").

V passe par un minimum pour une certaine distance d_e.

D'une façon générale, V_{min} est peu différente de $-\lambda_1/d^6$.

Ex : Pour l'argon, on trouve $d_e = 4$ Å.

On définit alors le rayon de VAN DER WAALS par : $r = d_e/2 = 2$ Å.

Ce rayon de VAN DER WAALS décrit l'encombrement exact de l'atome d'argon.

II - LA LIAISON HYDROGENE

La liaison Hydrogène unit des molécules par l'intermédiaire d'un atome H appartenant à l'une d'elles.

II.1 - Nature de la liaison Hydrogène

Soit un composé hydrogéné H-A, dans lequel A est un élément très électronégatif comme F, O ou N, ou bien A est un groupement d'atomes bien plus électronégatif que H.

Dans de tels composés, H a une certaine mobilité, c'est à dire qu'il porte une charge positive δ^+. Autrement dit, la liaison H-A est fortement polaire avec $H^{\delta+}$----- $A^{\delta-}$.

Soit, d'autre part, une espèce **IB** (atome, ion, molécule) possédant un doublet non liant (cas de $H_2\bar{O}$, $\bar{N}H_3$, $H\bar{F}$, Cl^-, S^{2-}, ...).

Il s'établit entre H-A et **IB**, une liaison Hydrogène que l'on note : A ----- $H^{\delta+}$ - - - - - IB.

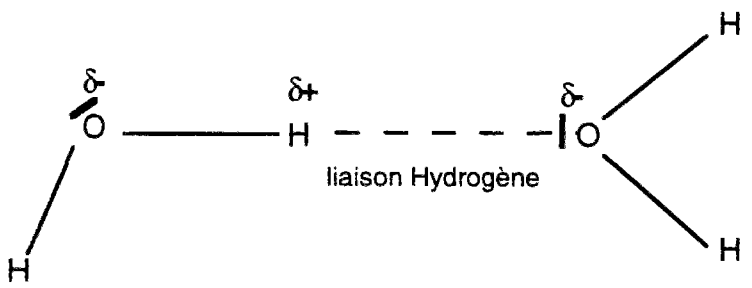


fig. A.I.1 : Liaison Hydrogène entre molécules H_2O.

La liaison Hydrogène est essentiellement de nature électrostatique, elle résulte de l'attraction entre $H^{\delta+}$ et le doublet non liant de **IB** (la petite taille de l'atome H explique l'existence de cette liaison, en permettant une faible distance d'approche de l'autre molécule : 2 à 3 Å).

En fait, cette interaction met en jeu le dipôle électrique de H-A et la molécule **IB** dans son ensemble.

On peut remarquer que le doublet non liant de **IB** est polarisé par le champ créé par la liaison H-A, il en résulte que les 3 "atomes" A, H et B sont alignés.

II.2 - Energies mises en jeu

Les énergies mises en jeu dans une liaison Hydrogène sont de l'ordre de quelques dizaines de $kJ.mol^{-1}$, soit dix fois environ l'énergie des forces de VAN DER WAALS.

Ex : Pour H_2O, l'énergie mise en jeu dans la liaison Hydrogène est de l'ordre de 20 à 30 $kJ.mol^{-1}$.

II.3 - Longueur de la liaison Hydrogène

La longueur de la liaison Hydrogène est bien supérieure à la longueur d'une liaison chimique, ce qui correspond à une plus faible attraction.

Ex : Pour O ----- H - - - - - O, on a une distance de 2,7 - 2,8 Å

L'établissement d'une liaison Hydrogène affaiblit très légèrement les autres liaisons de la molécule ; ces liaisons sont sensiblement allongées de 1%.

La liaison Hydrogène conduit aux phénomènes d'association moléculaire en phase vapeur, liquide (eau) ou solide (glace : cristal moléculaire à liaison Hydrogène).

ANNEXE II

Les Théories concernant l'Adsorption de Molécules de Gaz ou de Vapeur sur un Solide

I - LA THEORIE B.E.T. : ADSORPTION EN COUCHES MULTIMOLECULAIRES EN L'ABSENCE DE CONDENSATION CAPILLAIRE

I.1 - Hypothèses

1 - l'adsorption est localisée sur des sites bien définis et énergétiquement identiques (surface homogène),
2 - l'adsorption s'effectue en plusieurs couches,
3 - un équilibre permanent existe entre (m) molécules adsorbées et (m) molécules désorbées.

I.2 - Equation des isothermes d'adsorption (lorsque le nombre de couches n'est pas limité)

On se place ici dans le cas où le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité. D'autre part, la surface solide (de forme complexe et courbe) est assimilée à son développement suivant un plan.

Une molécule venant de la phase gazeuse heurte la surface du solide et ne rebondit pas immédiatement, mais reste un certain temps "captée" par le champ attractif émanant du solide (cf. fig. A.II.1).
Elle est alors adsorbée.
Ensuite, sous l'effet de l'agitation thermique, cette molécule quitte la surface solide pour la phase gazeuse.
Les molécules adsorbées sont donc perpétuellement échangées avec celles de la phase gazeuse.
A l'équilibre, lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, la surface du corps est, sous une pression donnée de gaz, partiellement ou complètement recouverte de molécules adsorbées.

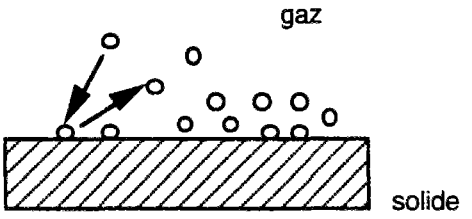


fig. A.II.1 : Adsorption de molécules de gaz sur une surface solide.
Equilibre des phases : échanges moléculaires.

Représentons par S_0, S_1, S_2, ..., S_i les fractions de la surface couvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées et admettons qu'à tout moment et quelle que soit la région envisagée de l'isotherme, il s'établisse un équilibre entre la couche d'ordre (i-1) et la couche d'ordre (i). Ceci revient à affirmer que les molécules qui s'évaporent de la couche (i) viennent se condenser sur la couche (i-1) (cf. fig. A.II.2).

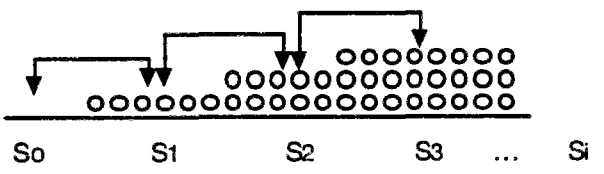


fig. A.II.2 : Adsorption en couches multimoléculaires (théorie B.E.T.).

La vitesse de condensation (adsorption) v_a est directement proportionnelle à la pression P, c'est-à-dire au nombre de collisions, et à la surface impliquée dans le phénomène :

$$v_a = a \,.\, P \,.\, S_{libre}$$ (indépendamment de la température)

avec a : coefficient de proportionnalité.

La vitesse d'évaporation (désorption) v_d est directement proportionnelle à la surface évaporante et à un facteur de température (analogue au facteur bien connu d'ARRHENIUS ou de BOLTZMANN) :

$$v_d = b \,.\, S_{recouverte}$$

avec $b = b_0 \,.\, \exp(-E_d / RT)$ et b_0 : coefficient de proportionnalité,
R : constante des gaz parfaits.

L'hypothèse de l'équilibre entre couches successives se traduit par :

Couche S_0 :	vitesse d'apparition	= vitesse de disparition
ie	$b_1 \,.\, S_1 \,.\, \exp(-E_1 / RT)$	$= a_0 \,.\, P \,.\, S_0$
Couche S_1 :	v_a sur la surface libre + v_d sur S_2	= v_a sur S_1 + v_d sur S_1
ie	$a_0 \,.\, P \,.\, S_0 + b_2 \,.\, S_2 \,.\, \exp(-E_2 / RT)$	$= a_1 \,.\, P \,.\, S_1 + b_1 \,.\, S_1 \,.\, \exp(-E_1 / RT)$
ie	$b_2 \,.\, S_2 \,.\, \exp(-E_2 / RT)$	$= a_1 \,.\, P \,.\, S_1$
Couche S_2 :	v_a sur S_1 + v_d sur S_3	= v_a sur S_2 + v_d sur S_2
ie	$a_1 \,.\, P \,.\, S_1 + b_3 \,.\, S_3 \,.\, \exp(-E_3 / RT)$	$= a_2 \,.\, P \,.\, S_2 + b_2 \,.\, S_2 \,.\, \exp(-E_2 / RT)$
ie	$b_3 \,.\, S_3 \,.\, \exp(-E_3 / RT)$	$= a_2 \,.\, P \,.\, S_2$
Couche S_{i-1} :	$a_{i-1} \,.\, P \,.\, S_{i-1}$	$= b_i \,.\, S_i \,.\, \exp(-E_i / RT)$

Au total, l'hypothèse de l'équilibre se traduit donc mathématiquement par :

$$a_{i-1} \,.\, P \,.\, S_{i-1} = b_i \,.\, S_i \,.\, \exp(-E_i / RT)$$

avec P : pression de gaz (ou de vapeur),
E_i : énergie requise pour l'évaporation (ou l'adsorption) d'une mole de la couche (i),
a_{i-1}, b_i : coefficients de proportionnalité.

- Hypothèse simplificatrice :

La première couche adsorbée est fondamentalement différente des autres : elle subit l'effet de la surface, tandis que pour les molécules appartenant aux couches d'ordre 2, ..., i, cet effet est à tel point tamponné par la première couche, qu'il devient négligeable (les molécules sont liées entre elles par les forces de VAN DER WAALS, comme dans un liquide).

On pourra donc poser que :

$$E_2 = E_3 = \ldots = E_i = E_L$$

avec E_L : énergie molaire de liquéfaction (ou de vaporisation).

et que $b_2 / a_1 = b_3 / a_2 = \ldots = b_i / a_{i-1} = g = \text{constante}$

Les couches d'ordre > 1 deviennent donc identiques à un liquide.

A.N. : Cas de l'eau à T = 293 K

$E_L(H_2O) = M \cdot L_{l/v} = 44{,}18$ kJ.mol^{-1}, (cf. *Valeurs Numériques*).

On a alors :

$$S_1 = (a_0 / b_1) \cdot P \cdot S_0 \cdot \exp(E_1 / RT)$$
et pour $i>1$, $S_i = (1/g) \cdot P \cdot S_{i-1} \cdot \exp(E_L / RT)$

On définit alors x de la manière suivante :

$$S_1 = C \cdot x \cdot S_0$$
et pour $i>1$, $S_i = x \cdot S_{i-1}$

d'où :

$$C \cdot x = (a_0 / b_1) \cdot P \cdot \exp(E_1 / RT)$$
$$x = (1/g) \cdot P \cdot \exp(E_L / RT)$$

- Signification physique de x :

Lorsque l'on est à saturation, il règne P_0 dans les couches d'ordre > 1, identiques à un liquide.
D'où, pour $i>1$, $S = (1/g) \cdot P_0 \cdot S \cdot \exp(E_L / RT)$
ie $1 / P_0 = (1/g) \cdot \exp(E_L / RT)$
ie $P / P_0 = x$

- Signification physique de C :

$$C = (a_0 / b_1) \cdot g \cdot \exp(E_1 - E_L / RT)$$

avec E_1 : énergie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche (ie des molécules d'adsorbat sur la surface solide),
E_L : énergie molaire de liquéfaction (ou de vaporisation) de l'adsorbat.

C est appelée constante B.E.T..

On a $(a_0 / b_1) \cdot g \approx 1$
On peut donc écrire que $C \approx \exp(E_1 - E_L / RT)$
ie $R.T. \ln C \approx E_1 - E_L$

Une inspection des isothermes dans la région des faibles pressions donne une indication de la grandeur relative de l'énergie d'adsorption de la première couche.

Si $E_1 > E_L$, c'est-à-dire si les actions agissant sur une molécule et émanant de la surface sont plus énergétiques que les actions exercées par les autres molécules adsorbées, l'isotherme est convexe par rapport à l'axe des abscisses. Dans le cas opposé, elle est concave.
De plus, l'existence d'une ordonnée à l'origine traduit une "haute affinité" du solide pour les molécules qui s'y adsorbent.

Dans le cas où $E_1 >> E_L$, on a $R.T. \ln C \approx E_1$.
L'expression R.T. lnC nous donne alors la valeur de la chaleur molaire d'adsorption des molécules d'adsorbat sur la surface solide, ([93], [35]).

Si C >> 1 : cela signifie que l'interaction entre la surface et l'adsorbat est très élevée.

Revenons aux équations :

On a : $S_1 = C \cdot x \cdot S_0$

$S_2 = C \cdot x^2 \cdot S_0$

...

$S_i = C \cdot x^i \cdot S_0$

Soit S : la surface de l'adsorbant.
Elle est obtenue par sommation des différentes parties de la surface recouvertes par 1, 2, ..., n couches.

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \qquad \Longrightarrow \quad S = S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} C \cdot x^i \cdot S_0$$

$$\text{ie} \qquad S = S_0 \cdot (1 + C \cdot \sum_{i=1}^{\infty} x^i) \qquad \text{série convergente pour } x<1$$

$$\text{d'où} \qquad S = S_0 \cdot (1 + C \cdot \frac{x}{1-x}) \qquad \text{(A.II.1)}$$

Soit V : le volume adsorbé sous la pression P.

Alors $V = V_0 \cdot \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot S_i$

avec V_0 : volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire l'unité de surface de l'adsorbant.

$= V_0 \cdot (S_i + 2S_i + ... + iS_i + ...)$

$= V_0 \cdot S_0 \cdot C \cdot x \cdot (1 + 2x + ... + ix^{i-1} + ...)$ série géométrique convergente pour $x<1$

d'où $V = V_0 \cdot S_0 \cdot C \cdot x \cdot \frac{1}{(1 - x)^2}$ (A.II.2)

Vu (A.II.1) et (A.II.2), on a donc : $\frac{V}{V_0 \cdot S} = \frac{C \cdot x}{(1 - x)^2} \cdot \frac{1}{(1 + \frac{C \cdot x}{1 - x})}$

Soit $\nu_m = V_0 \cdot S$
: volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'adsorbant.

Alors $\frac{V}{\nu_m} = \frac{C \cdot x}{(1 - x) \cdot (1 - x + C \cdot x)}$

Au total, l'équation des isothermes d'adsorption est donnée, avec cette théorie, sous la forme :

$$\frac{V}{\nu_m} = \frac{C \cdot x}{(1 - x) \cdot [1 + (C - 1) \cdot x]} \qquad \text{(A.II.3)}$$

avec x : pression relative d'équilibre P/P_0,
où P : pression d'équilibre de vapeur (ou de gaz),

P_o : pression de vapeur à saturation de l'adsorbat à la température T de l'adsorption.

V : volume adsorbé sous la pression d'équilibre P (ou sous la pression relative P/P_o),

v_m : volume d'adsorbat nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'adsorbant,

C : constante B.E.T. = $(a_o / b_1) \cdot g \cdot \exp(E_1 - E_L / RT) \approx \exp(E_1 - E_L / RT)$,

où E_1 : énergie (chaleur) molaire d'adsorption de la première couche (ie des molécules d'adsorbat sur la surface solide),

E_L : énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat,

R : constante des gaz parfaits,

T : température absolue à laquelle s'effectue l'adsorption.

II - LA THÉORIE DE LANGMUIR : ADSORPTION EN UNE COUCHE MONOMOLÉCULAIRE

II.1 - Hypothèses

1 - il existe un seul type de site d'adsorption capable de fixer une seule molécule d'adsorbat,
2 - il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées.

II.2 - Equation des isothermes d'adsorption de type I

Seule une molécule venant de la phase gazeuse qui heurte la surface nue S_o a une probabilité de s'y fixer, si elle rencontre une fraction déjà couverte de la surface, elle rebondit élastiquement vers la phase gazeuse (cf. fig. A.II.3). Ceci revient à supposer que les actions de la surface ne se prolongent pas au-delà de la première couche.

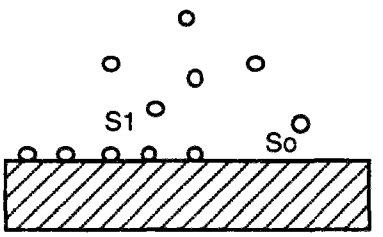


fig. A.II.3 : Adsorption en une couche monomoléculaire (théorie de LANGMUIR).

En appliquant le même raisonnement que précédemment au cas i = 1 (on aura donc uniquement S_o et S_1), on trouve donc l'équation des isothermes d'adsorption de type I :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{C.x}{1 + C.x} \qquad \text{(A.II.4)}$$

ANNEXE III

L'Equation de LAPLACE

I - PRÉAMBULE : CRITÈRE DE MOUILLAGE

Considérons l'interface présente entre trois phases solide (s), liquide (l) et gazeuse (g).
Lorsque le liquide ne s'étale pas parfaitement sur le solide, il existe alors un angle **(θ)**, appelé **angle de contact (ou de raccordement)**, formé par les tangentes aux interfaces solide/liquide et liquide/gaz (cf. fig. A.III.1).

(θ) est défini par l'équation de DUPRE - YOUNG :

$$\sigma_{l/g} \cdot \cos\theta = - \sigma_{s/l} + \sigma_{s/g}$$

avec $\sigma_{l/g}$: tension interfaciale entre (l) et (g),
$\sigma_{s/l}$: tension interfaciale entre (s) et (l),
$\sigma_{s/g}$: tension interfaciale entre (s) et (g).

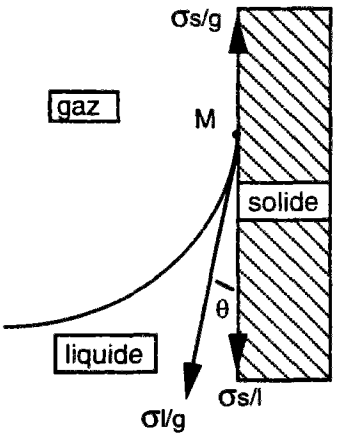


fig. A.III.1 : Diagramme de DUPRE.

Lorsque $\cos\theta > 0$ ie $\theta < \pi/2$, on dit que le liquide mouille (imparfaitement ou partiellement) le solide (cf. fig. A.III.2).

Ex : (l) = N_2 liquide et (s) = verre.

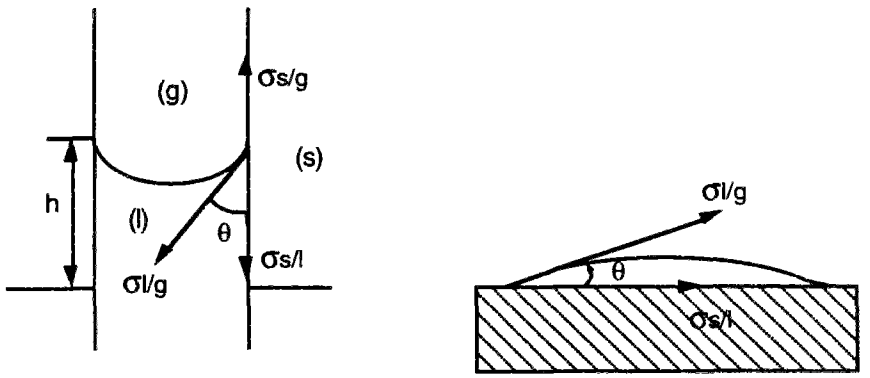


fig. A.III.2 : Illustration du mouillage d'un solide par un liquide.

Lorsque $\theta = 0$, on dit que le liquide mouille parfaitement le solide.

Lorsque $\cos\theta < 0$ ie $\theta > \pi/2$, on dit que le liquide ne mouille pas le solide.

Ex : Le mercure est un fluide non mouillant, il présente avec la plupart des solides un angle de contact (θ) supérieur à celui que présenterait n'importe quel liquide (Hg/verre, $\theta \approx 140°$), (cf. fig. A.III.3).

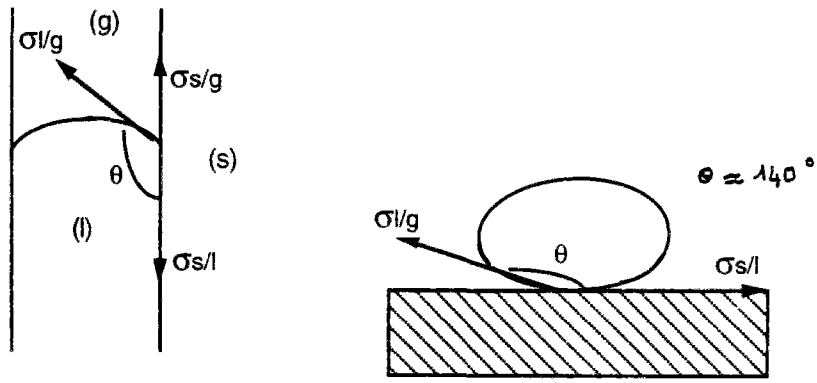


fig. A.III.3 : Illustration du caractère non mouillant du mercure.

Dans tous les cas, on a toujours une phase mouillante (m) et une phase non mouillante (n) en présence du solide (s). Avec $\cos\theta > 0$, le liquide est la phase (m) et le gaz la phase (n), tandis qu'avec $\cos\theta < 0$, c'est le gaz qui est la phase (m) et le liquide la phase (n).
Aussi, par souci de validité dans tous les cas de figure, nous traiterons de l'équation de LAPLACE dans le cadre général de l'interface entre une phase mouillante (m), une phase non mouillante (n) et un solide (s).

II - L'EQUATION DE LAPLACE

II.1 - Equation générale

Considérons la différence de pression $\Delta P = P_n - P_m$ entre une phase non mouillante (n) et une phase mouillante (m) en contact dans des pores, lorsqu'on traverse l'interface en un point M.

ΔP est donnée, à l'équilibre hydrostatique, par la première loi de LAPLACE :

$$\Delta P = P_n - P_m = \sigma_{n/m} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad \text{(A.III.1)}$$

où $\sigma_{n/m}$: tension interfaciale entre les deux phases (n) et (m),
R_1, R_2 : rayons de courbure principaux de l'interface au point M.

$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ est appelée courbure totale de la surface (interface) au point M.

II.2 - Influence de la géométrie de l'interface

II.2.1 - Cas d'un ménisque sphérique

Si on suppose que l'interface est un ménisque sphérique de rayon r_{ms}, on a dans ce cas :

$$R_1 = R_2 = r_{ms}$$

et la première loi de LAPLACE s'écrit alors :

$$\Delta P = P_n - P_m = \frac{2.\sigma_{n/m}}{r_{ms}} \qquad \text{(A.III.2)}$$

II.2.2 - Cas d'une interface cylindrique

Si on se place cette fois dans le cas d'une interface cylindrique de rayon r_{ic}, on a alors :

$$R_1 = r_{ic} \qquad \text{et} \qquad R_2 \dashrightarrow \infty \quad .$$

La première loi de LAPLACE s'écrit donc :

$$\Delta P = P_n - P_m = \frac{\sigma_{n/m}}{r_{ic}} \qquad \text{(A.III.3)}$$

II.3 - Influence de la paroi des pores (cas d'un ménisque sphérique)

Plaçons-nous dans le cas où l'interface est un ménisque sphérique de rayon r_{ms}.
Si on considère de plus que les pores sont cylindriques de rayon moyen r, on a :

$$\frac{1}{r_{ms}} = \frac{\cos \alpha}{r} \qquad \text{(A.III.4)}$$

avec α : angle de mouillage (cf. fig. A.III.4)
(ie angle aigu de contact entre surface solide (s) et phase mouillante (m)
---> $\cos \alpha \geq 0$).

(α) est une constante de l'arête (n)/(m)/(s) et est défini par la deuxième loi de LAPLACE (basée sur l'équation de DUPRE - YOUNG) :

$$\sigma_{n/m} \cdot \cos \alpha = - \sigma_{s/m} + \sigma_{s/n} \qquad \text{(A.III.5)}$$

qui traduit que le ménisque doit rester "accroché" à la paroi,

avec $\sigma_{s/m}$: tension interfaciale entre (s) et (m),
$\sigma_{s/n}$: tension interfaciale entre (s) et (n).

L'équation (A.III.2) va alors s'écrire :

$$\Delta P = P_n - P_m = \frac{2 \cdot \sigma_{n/m} \cdot \cos \alpha}{r} \qquad (\cos \alpha \geq 0) \qquad \text{(A.III.6)}$$

(Elle traduit donc l'équilibre mécanique de l'interface sphérique séparant les deux phases (n) et (m) et caractérisée par $\sigma_{n/m}$ dans un pore cylindrique).

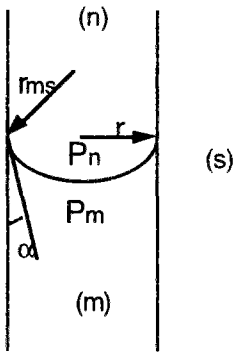


fig. A.III.4 : Illustration de la loi de LAPLACE pour le cas d'un ménisque sphérique dans un capillaire (cylindrique).

II.3.1 - Cas particulier d'une phase parfaitement mouillante

Si la phase (m) est parfaitement mouillante, le ménisque est alors tangent à la paroi du pore ($\alpha = 0$) et l'équation (A.III.6) s'écrit :

$$\Delta P = P_n - P_m = \frac{2.\sigma_{n/m}}{r} \qquad \text{(A.III.7)}$$

III - APPLICATIONS

III.1 - Interface Hg/vide dans un capillaire cylindrique

On a vu que le mercure (Hg) était une phase non mouillante vis à vis de la plupart des solides.

Pour faire pénétrer le mercure dans un capillaire (cylindrique), il est donc nécessaire de lui appliquer une pression P_{Hg} (principe de la porosimétrie au mercure), telle que l'on ait, à l'équilibre hydrostatique, d'après l'équation (A.III.6) (ménisque sphérique) :

$$\Delta P = P_{Hg} = \frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos \alpha}{r} \qquad (\cos \alpha \geq 0) \qquad \text{(A.III.8)}$$

avec σ_{Hg} : tension superficielle du mercure.

Cette équation est souvent écrite en fonction de l'angle de contact (θ) entre la surface solide (s) et la phase non mouillante (Hg) (ici $\theta = \pi - \alpha$, car $\cos \theta < 0$), elle porte alors le nom d'équation de WASHBURN :

$$\Delta P = P_{Hg} = - \frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos \theta}{r} \qquad (\cos \theta < 0) \qquad \text{(A.III.9)}$$

ie $$r = - \frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos \theta}{P_{Hg}} \qquad \text{(A.III.9 bis)}$$

Ce sont ces dernières équations que nous utiliserons pour l'exploitation des essais de porosimétrie au mercure (cf. Quatrième Partie, Chap. I et Cinquième Partie, Chap. II).

III.2 - Interface eau liquide/phase gazeuse air humide

Il s'agit par exemple du cas de l'eau contenue dans les pores de la pcd.

Vu les phases en présence, l'équation (A.III.2) va alors s'écrire (ménisque sphérique) :

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{2.\sigma_{l/g}}{r_{ms}} \qquad \text{(A.III.10)}$$

où P_g : pression de la phase gazeuse air humide (air sec + vapeur d'eau),
P_l : pression de l'eau liquide,
$\sigma_{l/g}$: tension interfaciale eau liquide/phase gazeuse.

et avec $P_g = P_a + P_v$

où P_a : pression partielle d'air sec,
P_v : pression partielle de vapeur d'eau.

Si on considère que les pores sont cylindriques de rayon r et que l'eau est un liquide parfaitement mouillant vis à vis de la surface minérale de la pcd, on aura alors (cf. éq. A.III.7) :

$$\Delta P = P_g - P_l = \frac{2.\sigma_{l/g}}{r} \qquad \text{(A.III.11)}$$

Ce sont ces équations que nous utiliserons lors de l'étude des phénomènes de sorption de vapeur dans la pcd (cf. Troisième Partie, Chap. II) et lors de l'analyse des résultats expérimentaux (cf. Cinquième Partie, Chap. III).

ANNEXE IV

Rappel Thermodynamique : le Potentiel Chimique

I - DEFINITION

Considérons un système thermodynamique, son enthalpie libre (G) est définie par :

$$G = U - T.S + P.V$$

où U : énergie interne du système,
T : température absolue du système,
S : entropie du système,
P : pression du système,
V : volume du système.

Pour un système thermodynamique ouvert (ie pouvant échanger de la matière avec l'extérieur), comportant n_i moles du constituant i, sachant que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S$$

la différentielle totale de l'enthalpie libre $G = G(T, P, n_i)$ est :

$$dG = V.dP - S.dT + \mu_i.dn_i \qquad \text{(A.IV.1)}$$

où (μ_i) est par définition le **potentiel chimique** du constituant i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i}$$

Le potentiel chimique, quotient de deux fonctions extensives, est une fonction intensive.

La fonction G étant extensive (comme toute fonction d'état), on montre que :

$$G = n_i \,.\, \mu_i$$

Donc, la différentielle totale de l'enthalpie libre peut aussi s'écrire :

$$dG = n_i \,.\, d\mu_i + \mu_i \,.\, dn_i \qquad \text{(A.IV.2)}$$

En identifiant les deux expressions de dG, (A.IV.1) et (A.IV.2), on obtient :

$$S.dT + n_i.d\mu_i - V.dP = 0 \qquad \text{Identité de GIBBS - DUHEM}$$

Pour un seul constituant et une transformation isotherme, cette identité s'écrit :

$$n.d\mu = V.dP \qquad \text{(A.IV.3)}$$

Remarque : Dans le cas d'un seul constituant (n, μ) : $G = n \,.\, \mu$
Le potentiel chimique (μ) est donc l'enthalpie libre molaire.

II - APPLICATIONS DANS LE CAS D'UNE TRANSFORMATION ISOTHERME

II.1 - Cas d'un liquide incompressible

Le nombre de moles (n) de liquide s'écrit :

$$n = \frac{V}{v_S \,.\, M}$$

ie $$M.v_S = \frac{V}{n}$$

avec M : masse molaire du liquide,
v_S : volume spécifique du liquide.

(A.IV.3) s'écrit alors, à la température T constante :

$$d\mu = M.v_S .dP$$

d'où $$\mu - \mu_O = M.v_S . (P - P_O) \qquad \text{avec} \quad \mu_O = \mu_O (T) \qquad (A.IV.4)$$

où μ_O et P_O caractérisent un état de référence arbitraire.

II.2 - Cas d'un gaz parfait

La loi des gaz parfaits (loi de MARIOTTE) s'exprime ainsi :

$$P.V = n.R.T$$

où R : constante des gaz parfaits.

(A.IV.3) s'écrit dans ce cas, à la température T constante :

$$d\mu = R.T.dP/P$$

d'où $$\mu - \mu_O = R.T.\ln(P/P_O) \qquad \text{avec} \quad \mu_O = \mu_O (T) \qquad (A.IV.5)$$

où μ_O et P_O caractérisent un état de référence arbitraire.

On définit alors l'**activité (a)** du gaz par : $\mathbf{a = P/P_O}$

Le potentiel chimique peut alors s'écrire :

$$\mu = \mu_O (T) + R.T.\ln a \qquad (A.IV.6)$$

ANNEXE V

Les Ciments Normalisés

I - NORME FRANÇAISE POUR LES CIMENTS COURANTS

Les ciments sont normalisés en France par les normes AFNOR. En particulier, la norme NF P 15-301 (qui date de 1982, dans sa forme actuelle) définit différentes catégories de ciment.

Une catégorie est caractérisée par sa composition et différentes classes.

Une classe est caractérisée par les résistances mécaniques en compression atteintes à des échéances déterminées.

I.1 - Catégories

Les différentes catégories de ciment incluses dans la norme sont les suivantes :

• Ciment Portland Artificiel sans ajout CPA (ou Ciment Portland Ordinaire OPC)

Ces ciments sont constitués de clinker broyé et de gypse.
Ainsi, les CPA sont des Ciments Portland Artificiels contenant au moins 97 % de clinker (sans compter le gypsage).

• Ciment avec ajout CPJ

Ces ciments contiennent du clinker broyé, du gypse et au maximum 30 % d'ajout (laitier, cendres volantes, pouzzolanes, fs ou fillers calcaires).
On trouve ainsi par exemple dans cette catégorie :

. CPJ fs : ces ciments contiennent 8 ± 1 % de fs, clinker et fs étant broyés ensemble à la sortie du four. Ils sont apparus très récemment et ne sont pas encore fabriqués par tous les cimentiers. Ils répondent plutôt pour le moment à des besoins spécifiques.

. CPJ f : contenant des fillers calcaires (25%).

• Ciment à forte teneur en ajout

On distingue dans cette catégorie :

. CHF : ciment de haut-fourneau (36 % de clinker, 70 % de laitier).

. CLK : ciment de laitier au clinker (- 20 % de clinker, + 80 % de laitier).

. CLC : ciment de laitier aux cendres.

. Ciments Pouzzolaniques : ciments courants en Italie et en Allemagne, à forte teneur en pouzzolane très active.

I.2 - Classes

On distingue les classes suivantes :

• 35, 45, 55 : le chiffre fait référence au milieu de la fourchette à 28 jours (exprimée en MPa).
La fourchette retenue (± 10 MPa) tient compte de la dispersion des essais de résistance.

• HP : hautes performances.

I.3 - Sous-classes

Les sous-classes sont 45 R, 55 R et HP R (R = rapide), où la résistance à 2 jours est spécifiée.

Il existe aussi des ciments spéciaux, tels que, par exemple, les ciments alumineux ou les ciments expansifs qui répondent à des besoins spécifiques.

II - NOUVELLE NORME EUROPÉENNE POUR LES CIMENTS COURANTS

Une norme européenne relative à la définition des ciments courants a désormais été adoptée (elle est pour l'instant provisoire : "pré-norme" répertoriée ENV 197-1).
Elle a le même objet au niveau européen que la norme française actuellement en vigueur et précédemment évoquée.

La norme ENV 197-1 détermine cinq types de ciment :

. CEM I : Ciments Portland, analogues aux CPA français,
. CEM II : Ciments Portland Composés, analogues à nos CPJ,
. CEM III : Ciments de Haut Fourneau, recouvrant nos CHF et CLK,
. CEM IV : Ciments Pouzzolaniques, regroupant essentiellement des ciments fabriqués en Italie,
. CEM V : Ciments Composés, dans lesquels s'intègrent nos CLC.

A l'intérieur des types CEM II à CEM V, des sous-catégories sont définies en fonction de la teneur en clinker et en autres constituants (CV, fillers, ...).

Dans cette norme, les classes de résistance sont définies par référence à la résistance minimale de la classe et non à la moyenne, comme dans l'actuelle norme française.
L'intitulé des classes est alors : 32,5 ; 42,5 ; 52,5.
Celui des sous-classes est de même : 32,5 R ; 42,5 R ; 52,5 R.

ANNEXE VI

La Formule de BOGUE

A partir des quantités (exprimées en %) de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, SO_3, CO_2 et CaO libre, obtenues par analyse chimique d'un ciment anhydre, on peut calculer :

Gypse	= SO_3 * 172/80	C_G = Chaux du Gypse = SO_3 * 56/80
Carbonates	= CO_2 * 100/44	C_C = Chaux des Carbonates = CO_2 * 56/44
C_4AF	= Fe_2O_3 * 486/160	C_F = Chaux du C_4AF = Fe_2O_3 * 224/160 A_F = Alumine du C_4AF = Fe_2O_3 * 102/160
C_3A	= $(Al_2O_3 - A_F)$ * 270/102	C_A = Chaux de C_3A = $(Al_2O_3 - A_F)$ * 168/102
C_2S int.	= SiO_2 * 172/60	C_S = Chaux du C_2S int. = SiO_2 * 112/60

C_T = Chaux de tricalcification = $CaO - (C_G + C_C + C_F + C_A + C_S +$ **CaO libre**)

C_3S = C_T * 228/56

C_2S = C_2S int. - $(C_3S - C_T)$

On obtient ainsi la **composition potentielle du ciment** (en %), selon BOGUE, en C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, carbonates, gypse et CaO libre.

ANNEXE VII

Compléments sur l'Hydratation du Ciment Portland

I - LES MÉCANISMES ÉLÉMENTAIRES D'ACTION DE L'EAU SUR LES PARTICULES DE CIMENT

Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau sur les particules de ciment sont multiples.
Ce sont :

- l'adsorption,
- l'hydrolyse,
- la dissolution,
- la solvatation,
- la cristallisation.

I.1 - L'adsorption

Il s'agit de la fixation physique ou chimique en surface de molécules H_2O.

Exemple : Adsorption de molécules H_2O sur des grains de CaO, Al_2O_3 (BARRET P., 1979).

$$AlO_2^-\ Ca^{2+}\ AlO_2^- + 4\ H_2O_{liq} \longrightarrow Al(OH)_4^-\ Ca^{2+}\ Al(OH)_4^-$$

(les deux AlO_2^- occupent des sites cristallins superficiels)

C'est une simple réaction d'addition de molécules H_2O.

I.2 - L'hydrolyse

Elle consiste en une transformation du solide et en une décomposition de l'eau.

Exemple : Cas du C_3S (BARRET P., 1979).

$$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^- \quad \text{(protolyse)}$$

$$3\ Ca^{6+}\ O^{2-}\ SiO_4^{4-} + 4\ H_2O_{liq} \longrightarrow 3\ Ca^{6+}\ OH^-\ H_3SiO_4^- + 4\ OH^-$$

I.3 - La dissolution

C'est le changement d'état d'un solide ionique en présence d'un solvant.

Dans les réseaux cristallins des solides ioniques, la position des atomes est fonction de la résultante des forces d'attraction ou de répulsion des ions avoisinants.
Ces ions empilés constituent un édifice cristallin très stable qui, lorsqu'il est mis en solution, peut se disloquer.
Il y a alors rupture des liaisons ioniques et dispersion des ions dans le liquide.
La dissolution est donc le résultat de la compétition entre l'énergie réticulaire des liaisons ioniques dans le cristal et l'énergie de solvatation (ou énergie des liaisons entre les molécules du solvant et les ions du solide).
H_2O est une molécule polaire, elle exerce donc des forces d'attraction sur les ions du cristal.
Mais, tous les solides ioniques ne sont pas solubles dans l'eau ; il y a dissolution si :
$E_{solvatation} > E_{réticulaire}$.

Exemple :

$$Al(OH)_4^-\ Ca^{2+}\ Al(OH)_4^- \longleftrightarrow 2.[Al(OH)_4^-]_{aq} + [Ca^{2+}]_{aq} + 2.\sqrt{[Al(OH)_4^-]} + \underbrace{\sqrt{Ca}}_{\text{sites cristallins vacants}}$$

I.4 - La solvatation

Les ions du cristal anhydre se dispersent dans la solution mais sont très rapidement solvatés, c'est à dire entourés de molécules d'eau.
Les solvates peuvent être des particules colloïdales qui forment une suspension ou "sol".
Lorsque la masse des particules du sol est suffisante, il y a formation spontanée d'un "gel".
Celui-ci peut être assimilé à un treillis emprisonnant dans ses mailles des molécules d'eau (MAZIÈRES, 1978), le treillis étant lui-même formé par association (ou coalescence) des solvates.
Certains gels peuvent être re-dispersés en sols par agitation mécanique ou trituration.
Un gel qui perd son eau se contracte en xérogel.

I.5 - La cristallisation

La cristallisation s'effectue en deux temps :

1 - La germination (ou nucléation),
2 - La croissance du germe.

- La germination est un processus aléatoire aboutissant à la formation d'amas ordonnés.
Les ions en solution forment des assemblages, ou germes, au hasard de leur rencontre.
Ces assemblages deviennent stables et donnent naissance à un embryon, s'ils dépassent une taille critique.
Le germe doit donc grossir, sinon celui-ci perd son individualité et retourne au liquide.
Toutefois, un embryon ou germe "supercritique" ne se développera que s'il a l'espace et le temps suffisants.

- La croissance du germe, à partir d'un embryon, s'opère par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/cristal.
La vitesse de croissance est anisotrope et peut être très variable.
En croissant, le germe donne naissance à un cristal qui est le plus souvent imparfait.
Les facteurs de croissance sont multiples et peuvent être distingués en :
- facteurs externes,
- facteurs cristallins,
- facteurs interfaciaux.

II - LE GONFLEMENT ETTRINGITIQUE

La formation d'ettringite primaire, liée à l'hydratation de nombreux ciments courants, s'accompagne d'un gonflement.
Un tel gonflement peut aussi survenir dans des bétons matures par formation d'ettringite dite secondaire, au cours de réactions pathologiques (réactions sulfatiques, par exemple).
Dans ce dernier cas, le gonflement est gêné ou empêché par le peu d'espace disponible dans la structure rigidifiée. Il provoque alors une fissuration du matériau et est par conséquent préjudiciable.

Deux "écoles de pensée" ont proposé chacune un mécanisme pour le gonflement ettringitique (COHEN).

• Expansion liée aux propriétés colloïdales de l'ettringite (MEHTA, 1973)
Les propriétés colloïdales de l'ettringite seraient dues, d'une part, à l'extrême petitesse des cristallites dont la taille est de l'ordre du micromètre, et d'autre part, à leur caractère hautement hydrophile.
Le système formé par les microcristaux et l'eau constituerait un gel qui gonfle par absorption d'eau.

• Expansion provoquée par la croissance des aiguilles d'ettringite (DRON, [141], [142])

Cette expansion se produirait donc pendant que l'ettringite se forme (réaction topochimique, LAFUMA, 1929).
Les modèles proposés mettent en avant la morphologie aciculaire des cristaux élémentaires et leur disposition rayonnante qui confère aux sphérolithes l'aspect d'un hérisson ou d'une bogue de châtaigne. Les aiguilles rayonnantes croissent, autour du grain, par leur extrémité, perpendiculairement à l'interface solide/liquide, à partir d'une phase aqueuse très fortement sursaturée, alimentée par la dissolution du gypse, de la chaux $Ca(OH)_2$ et du sulfo-aluminate anhydre très solubles.
Le cristal se formant hors équilibre, il apparaîtrait alors une variation de force qui se manifesterait sur les faces de croissance par une pression de cristallisation expliquant largement l'expansion qui accompagne cette cristallisation (loi de RIECKE).
Le travail des forces de pression s'exerce sur les faces de croissance préférentielles situées en extrémité d'aiguille et à la périphérie des sphérolithes, lorsqu'une de ces faces vient buter sur un cristal de sphérolithe voisin, donc pendant le bref intervalle de temps qui sépare l'approche à l'échelle moléculaire du contact franc par soudure.
Ce faible rendement du travail de cristallisation expliquerait que la pression de gonflement, estimée par la contrainte d'inhibition, ne représente qu'une fraction infime de la pression de cristallisation déduite du facteur de sursaturation.

III - LES ADJUVANTS ACCÉLÉRATEURS OU RETARDATEURS DE L'HYDRATATION

Un adjuvant accélérateur ou retardateur de l'hydratation est un corps, minéral ou organique, que l'on introduit en faible quantité parmi les constituants du ciment pour en modifier la vitesse d'hydratation. Souvent dissous dans l'eau de gâchage, il agit par réaction physique ou chimique sélective avec l'un ou l'autre des constituants, silicate ou aluminate.

III.1 - Les accélérateurs

Les accélérateurs de C_3S utilisés sont $CaCl_2$ (le plus connu), Na_2CO_3 et $CaCO_3$.
La plupart des accélérateurs de C_3S interviennent au cours de la période précoce de l'hydratation. Ils affectent essentiellement la nucléation de C-S-H et de $Ca(OH)_2$.
$CaCl_2$ transforme C-S-H fibreux en un treillis à mailles serrées par introduction d'ions Cl^- dans son réseau cristallin.

III.2 - Les retardateurs

• Les retardateurs de C_3S
Le plus souvent, les retardateurs de C_3S allongent la période dormante de ce dernier et retardent la précipitation de $Ca(OH)_2$ (fluorures et phosphates isolent les grains anhydres de la solution interstitielle par formation de sels insolubles). Le lignosulfonate est un exemple de retardateur de C_3S.

• Les retardateurs de C_3A
Parmi les retardateurs de C_3A, on trouve :

- les ions Na^+ : dans la solution interstitielle, ils retardent l'hydratation de C_3A en formant un précipité amorphe de $Ca(OH)_2$ lié à la forte basicité du milieu. Ainsi, les adjuvants des bétons à forte teneur en Na_2O auront un effet retardateur de l'hydratation,
- le gypse (cf. Deuxième Partie, Chap. I, § III.2),
- les sucres (glucose, saccharose) : ils forment avec C_3A des aluminates complexes contenant des molécules organiques qui se présentent comme de véritables membranes protectrices.

ANNEXE VIII

La méthode des Solutions Salines Saturées
- Application aux Expériences de Sorption de Vapeur d'Eau -

I - PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le principe de la méthode des solutions salines saturées repose sur le fait qu'un sel, sa solution dans l'eau et la vapeur d'eau ne peuvent se trouver en équilibre que lorsque la pression de vapeur d'eau est une fonction bien déterminée de la température.

Dans le cas de l'eau pure, la loi d'équilibre $P_V(T)$ est bien connue (= $P_{VS}(T)$), et pour des solutions saturées de sels, les courbes $P_V(T)$ sont différentes pour chaque sel.

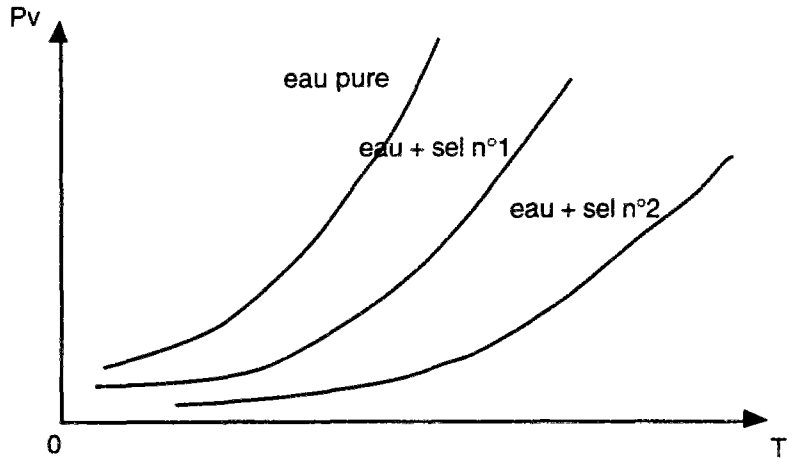


fig. A.VIII.1 : Lois d'équilibre $P_V(T)$.

Dans chaque cas, les courbes d'équilibre se superposent assez bien avec les courbes h = constante.

Ainsi, l'humidité relative de l'air se trouvant au-dessus d'une solution saline saturée donnée va avoir une valeur bien déterminée.

Cependant, la valeur de cette humidité relative varie légèrement avec la température car les courbes de pression partielle de vapeur d'eau d'équilibre obtenues avec les sels ne sont pas exactement confondues avec les courbes h = constante.

Ainsi, la valeur de l'humidité relative au-dessus d'une solution saline saturée donnée variera selon le domaine de températures considéré.

II - APPLICATIONS

On utilise les propriétés précédemment évoquées des solutions salines pour fabriquer des solutions étalon pour la mesure de l'humidité relative (étalonnage des capteurs d'humidité, à partir de la norme NF X 15-014, cf. Quatrième Partie, Chap. II, § IV).

En outre, ces solutions salines saturées constituent une méthode particulièrement fiable pour imposer une humidité relative (h) dans une enceinte fermée.
Elles présentent de plus l'avantage de couvrir pratiquement toute la gamme d'humidités relatives.

Elles constituent donc une bonne méthode pour réaliser des expériences de sorption de vapeur d'eau où il s'agit de réaliser des paliers d'équilibre en humidité relative, de 0 à 100 %, à température constante, dans l'ambiance contenant les échantillons (cf. Quatrième Partie, Chap. II, § III).
La préparation doit toujours contenir suffisamment de sel solide en excès, afin que, par exemple, l'eau provenant de l'éprouvette lors de la désorption ne dé-sature pas la solution.

III - CHOIX DES SELS POUR LES EXPÉRIENCES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU

Dans l'optique de réaliser une expérience de sorption de vapeur d'eau, deux paramètres sont primordiaux pour le choix des sels : les humidités relatives des différents paliers à réaliser et la température à laquelle on souhaite les effectuer. On choisit alors les sels correspondant aux valeurs désirées de ces paramètres.

Si la température risque de fluctuer pendant l'essai, il faut choisir des sels donnant une valeur stable de (h) dans le domaine de température envisagé.

Il faut aussi éviter les sels volatils (dont la vapeur s'ajouterait au mélange d'air sec et de vapeur d'eau de l'ambiance de conservation des éprouvettes) ainsi que, bien entendu, les sels corrosifs ou dangereux.

Les sels retenus pour nos essais de sorption de vapeur d'eau, ainsi que les humidités relatives obtenues, à T = 23 °C, sont répertoriés dans le tableau suivant :

Sel utilisé pour la solution saline saturée		H.R. (en %) au-dessus de la solution saline saturée
Chlorure de Lithium	$LiCl, x\ H_2O$	12
Acétate de Potassium	$KCH_3CO_2, 1,5\ H_2O$	22,8
Chlorure de Magnésium	$MgCl_2, 6\ H_2O$	33
Carbonate de Potassium	$K_2CO_3, 2\ H_2O$	44
Nitrate de Magnésium	$Mg(NO_3)_2, 6\ H_2O$	53,5
Nitrate d'Ammonium	NH_4NO_3	63,2
Chlorure de Strontium	$SrCl_2, 6\ H_2O$	71,5
Sulfate d'Ammonium	$(NH_4)_2SO_4$	80,1
Chlorure de Baryum	$BaCl_2, 2\ H_2O$	90,4
Sulfate de Potassium	K_2SO_4	97

tableau A.VIII.1 : Humidité Relative de l'air au-dessus de solutions salines saturées, à T = 23 °C.

Lorsque l'on prépare une solution saline à partir d'un sel et d'eau distillée, il faut attendre de quelques heures à quelques jours (suivant sel, humidité relative et volume de l'enceinte) pour que l'humidité relative se stabilise à sa valeur d'équilibre dans une enceinte fermée contenant cette solution.
La valeur et la stabilité de l'humidité relative régnant à l'intérieur des dessiccateurs contenant les solutions salines destinées aux essais de sorption sont vérifiées avec un hygromètre *GENERAL EASTERN* à miroir refroidi (cf. Annexe XI) avant chaque utilisation.

ANNEXE IX

Caractéristiques des Matériaux de la Série n° 1 (formulations "B" et "C")

I - FORMULATIONS DU BÉTON ET DE LA PÂTE DE CIMENT

		Béton Formulation "B"	Pâte Formulation "C"
Microgranite du Pont de Colonne	8/16	1150 kg.m^{-3}	
Sable de Seine	0/2	675	
Ciment CPA HP		400	1306 kg.m^{-3}
Eau		180	588

E/C = 0,45 E/C = 0,45
E/solide = 0,0809 E/solide = 0,45

II - CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSANTS ANHYDRES

II.1 - Squelette granulaire

• Gravillon : gravillon concassé (microgranite) du Pont de Colonne.
Masse volumique sèche : ρ_S = 2,68 g.cm^{-3}
Porosité volumique totale : n = 1,25 % (mesurée au porosimètre à mercure *Carlo ERBA "Porosimeter 2000 WS"* de la division B.C.O.A. du L.C.P.C., cf. Annexe XI).

• Sable : sable roulé silico-calcaire de Bernières-sur-Seine.
Masse volumique sèche : ρ_S = 2,65 g.cm^{-3}

II.2 - Ciment

• **Ciment CPA HP**
. Provenance : **usine LAFARGE de la Frette** (Cormeilles-en-Parisis).

. Caractéristiques chimiques et minéralogiques :
L'analyse chimique du ciment est réalisée par fusion alcaline selon un mode opératoire L.C.P.C. :
- mise en solution par une fusion au tétraborate de lithium,
- attaque par une solution d'HNO_3 dilué au 1/50,
- analyse complète du filtrat d'attaque.

Analyse chimique par fusion (en %)

Silice soluble	SiO_2	22,72
Alumine	Al_2O_3	5,16
Oxyde de titane	TiO_2	0,22
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	2,33
Oxyde de calcium	CaO	64,43
Oxyde de magnésium	MgO	1,21
Oxyde de sodium	Na_2O	0,18
Oxyde de potassium	K_2O	0,44
Anhydride sulfurique	SO_3	2,86
Chlore des chlorures		0,00
Soufre des sulfures		0,00
Perte au feu (H_2O + CO_2)		1,70
Oxyde de manganèse	MnO	0,06
TOTAL		**101,31**
Résidu insoluble AFNOR P 15-461		2,12
Indice d'hydraulicité		0,42
Anhydride carbonique	CO_2	0,23
Chaux libre	CaO_l	0,76

Composition potentielle (en %)
(d'après la formule de BOGUE)

C_3S	39,29
C_2S	35,49
C_3A	9,73
C_4AF	7,08
gypse	6,15
carbonates	0,52
CaO_l	0,76

Ce ciment CPA HP de la Frette est riche en C_3A, il est donc plus réactif et a par conséquent des besoins en eau plus élevés que la moyenne.

. Caractéristiques physiques :
Masse volumique sèche : ρ_s = 3,15 $g.cm^{-3}$
Surface spécifique : S_s = 3190 $cm^2.g^{-1}$ (mesurée au perméabilimètre à air BLAINE, conformément à la norme NF P 15-442).

. Analyse granulométrique :
Elle est réalisée au granulomètre à LASER de la division B.C.O.A. du L.C.P.C..
Les résultats sont donnés dans la figure suivante :

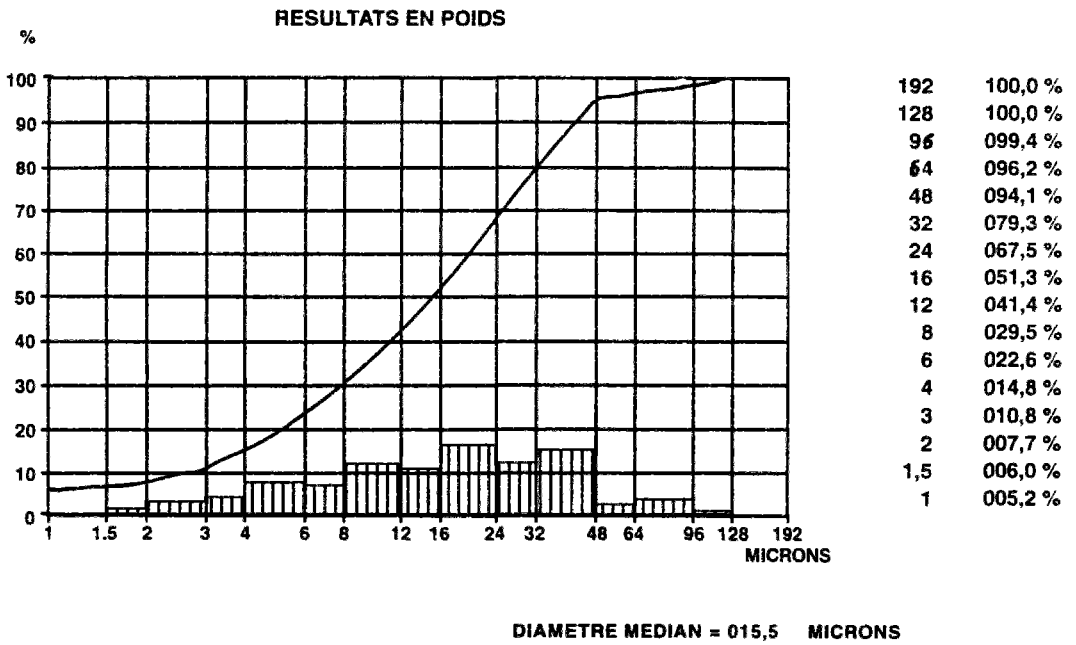


fig. A.IX.1 : Granulométrie LASER du ciment CPA HP de la Frette.

. Résistances mécaniques (NF P 15-451) :
Sur mortier normal (NF P 15-403, E/C = 0,5)

Age (en jours)	en flexion (MPa)	en compression (MPa)
2	6,2	19
7	8,0	41
28	8,9	59

III - CARACTÉRISTIQUES DU BÉTON FRAIS

Affaissement au cône d'ABRAMS (NF P 18-451) : a = 4,5 cm
Masse volumique : $\rho = 2405\ kg.m^{-3}$
Teneur en eau massique : W = 8,09 %

IV - CONFECTION ET CONSERVATION DES ÉPROUVETTES

Les matériaux sont coulés dans des moules métalliques et vibrés sur table vibrante (9000 cycles). Les moules ont été couverts.
Les éprouvettes sont démoulées sous 48 h et conservées sous plastique jusqu'au moment du sciage.
Après sciage, les échantillons sont immergés dans l'eau pendant 3 mois, puis conservés dans une ambiance à H.R. = 100 %, dans des dessiccateurs, au-dessus d'eau distillée.
Les dessiccateurs sont installés dans une salle climatisée à T = 21 °C et à H.R. = 50 %.

ANNEXE X

Caractéristiques des Matériaux de la Série n° 2 (formulations "BO" et "CO" , "BH" et "CH")

I - FORMULATIONS DES BÉTONS ET DES PÂTES DE CIMENT

I.1 - Les Bétons

		Ordinaire Formulation "BO"	T.H.P. Formulation "BH"
Gravillon calcaire du Boulonnais	12,5/20	777 kg.m^{-3}	854 kg.m^{-3}
Gravillon calcaire du Boulonnais	4/12,5	415	411
Sable du Boulonnais	0/5	372	326
Sable de Seine	0/4	372	326
Ciment CPA 55 HTS		353	421
Fumée de silice LAUDUN			42,1
Eau		172	112,3
Fluidifiant LOMAR D			7,59 (*)

(*) : LOMAR D : 1/3 dans eau gâchage
2/3 dans malaxeur

Formulation "BO"	Formulation "BH"
E/C = 0,487	E/C = 0,267
	S/C = 0,1
	E/(C+S) = 0,242
E/solide = 0,0751	E/solide = 0,0470

I.2 - Les Pâtes de Ciment

	Ordinaire Formulation "CO"	T.H.P. Formulation "CH"
Ciment CPA 55 HTS	1501,73 kg.m^{-3}	1756,76 kg.m^{-3}
Fumée de silice LAUDUN		175,67
Eau	523,23	343,80
Fluidifiant LOMAR D		31,68 (*)

(*) : LOMAR D : 1/3 dans eau gâchage
2/3 dans malaxeur

Formulation "CO"	Formulation "CH"
E/C = 0,348	E/C = 0,196
	S/C = 0,1
	E/(C+S) = 0,178
E/solide = 0,3484	E/solide = 0,1750

II - CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSANTS ANHYDRES

II.1 - Squelette granulaire

• Gravillon : gravillon concassé calcaire du Boulonnais.
Calcaire dur de résistance à la compression : ≈ 140 - 180 MPa.
Coefficient Los Angeles : 16 à 22.
Micro-Deval humide : 13,6.
Indice de sphéricité : c ≈ 0,33 (pour le 12,5/20).

Masse volumique sèche : ρ_s = 2,68 g.cm^{-3}
Porosité volumique totale : n = 1,71 % (mesurée au porosimètre à mercure *Carlo ERBA "Porosimeter 2000 WS"* de la division B.C.O.A. du L.C.P.C., cf. Annexe XI).

• Sable du Boulonnais

• Sable de Seine : sable roulé silico-calcaire de Bernières-sur-Seine.
Masse volumique sèche : ρ_s = 2.65 g.cm^{-3}

II.2 - Ciment

. **Ciment CPA 55 HTS** ("à haute teneur en silice") Prise Mer.
. Provenance : **usine LAFARGE du Teil**.

. Caractéristiques chimiques et minéralogiques :
(cf. Annexe IX, pour la technique d'analyse).

Analyse chimique par fusion (en %)

Silice soluble	SiO_2	23,44
Alumine	Al_2O_3	2,74
Oxyde de titane	TiO_2	0,15
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	2,50
Oxyde de calcium	CaO	66,20
Oxyde de magnésium	MgO	0,80
Oxyde de sodium	Na_2O	0,43
Oxyde de potassium	K_2O	0,43
Anhydride sulfurique	SO_3	2,04
Chlore des chlorures		traces
Soufre des sulfures		0,00
Perte au feu (H_2O + CO_2)		1,11
Oxyde de manganèse	MnO	0,03
TOTAL		**99,87**
Résidu insoluble AFNOR P 15-461		0,08
Indice d'hydraulicité		0,39
Anhydride carbonique	CO_2	0,81
Chaux libre	CaO_l	0,53

Composition potentielle (en %)
(d'après la formule de BOGUE)

C_3S	57,28
C_2S	23,98
C_3A	3,03
C_4AF	7,59
gypse	4,39
carbonates	1,84
CaO_l	0,53

On choisit un ciment CPA 55 HTS pour confectionner un B.T.H.P. (plutôt qu'un CPA HP), car il est plus riche en C_3S (résistances initiales élevées) et très pauvre en C_3A, ce qui rend possible un faible rapport E/C. En effet, la réaction immédiate de C_3A avec le gypse conduit à la formation d'ettringite contenant 32 molécules d'H_2O, dans la période qui suit le gâchage. Dans ces conditions, une teneur importante en C_3A, consommant une quantité d'eau appréciable, conduirait à une perte rapide d'affaissement.

. Caractéristiques physiques :
Masse volumique sèche : ρ_s = 3,168 g.cm^{-3}
Surface spécifique : S_s = 3116 cm^2.g^{-1} (mesurée au perméabilimètre à air BLAINE, conformément à la norme NF P 15-442).

. Analyse granulométrique :
Elle est réalisée au granulomètre à LASER de la division B.C.O.A. du L.C.P.C..
Les résultats sont donnés dans la figure suivante :

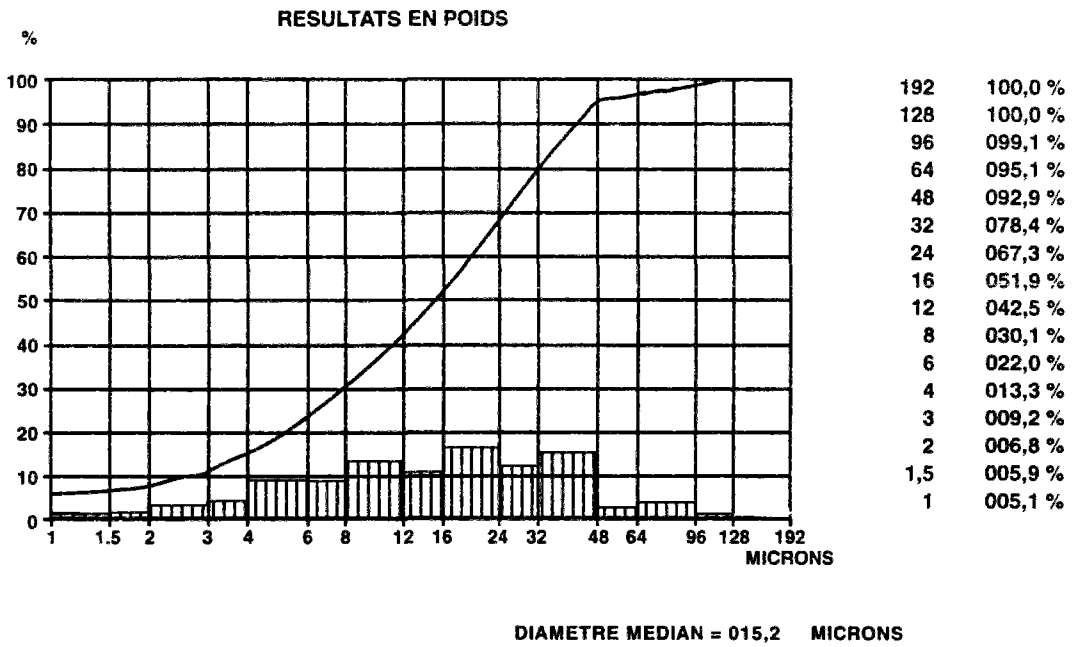


fig. A.X.1 : Granulométrie LASER du ciment CPA 55 HTS du Teil.

. Résistances mécaniques (NF P 15-451) :
Sur mortier normal (NF P 15-403, E/C = 0,5)

Age (en jours)	en flexion (MPa)	en compression (MPa)
1	3,2	13,8
3	4,4	22,6
7	6,6	37,5
28	9,1	58,0

II.3 - Fumée de silice

. Provenance : usine Pechiney-Electro-Métallurgie de LAUDUN (Gard).

. Composition chimique :

Analyse chimique par fusion (en %)

Silice soluble	87,00
Silicium	3,31
Alumine	0,27
Oxyde de titane	0,01
Oxyde ferrique	0,67
Oxyde de calcium	0,37
Oxyde de magnésium	1,56
Oxyde de sodium	0,70
Oxyde de potassium	2,35
Anhydride sulfurique	0,32
Chlore des chlorures	0,28
Soufre des sulfures	0,00
Perte au feu ($H_2O + CO_2$)	3,09
Oxyde de manganèse	0,07
TOTAL	**100,00**

. Caractéristiques physiques :
Masse volumique sèche : $\rho_S =$ 2,20 $g.cm^{-3}$
Surface spécifique : $S_S =$ 17,6 $m^2.g^{-1}$ (mesurée par l'appareil B.E.T. dynamique à azote du Service Chimie du L.C.P.C., cf. Annexe XI).

. Analyse granulométrique :
Elle est réalisée par la méthode du Sédigraphe (mesure après 10 minutes d'agitation aux ultrasons d'une suspension de silice dans de l'eau dosée à 0,5 % de méta-phosphate de sodium).
Les résultats sont les suivants :

< 10 µ : 98,5 ± 1,5%
< 5 µ : 96 ± 3%
< 1 µ : 89 ± 4%
< 0,63 µ : 82 ± 1%
< 0,40 µ : 67 ± 1%

II.4 - Adjuvant : fluidifiant

. Marque : LOMAR D.

. Fabricant : Diamond Schamrock France.

. Composition chimique :
Il s'agit d'un copolymère Formaldéhyde-Naphtalène Sulfonate (spectre d'absorption I.R., selon norme NF P 18-380).

La teneur en ions chlorures de ce fluidifiant est déterminée par titrage potentiométrique avec $AgNO_3$ (NF P 18-381) et la teneur en alcalis, selon le projet de norme CEN TC 104. Les résultats (donnés en %) sont rassemblés dans le tableau suivant :

Cl^-	Na_2O	K_2O	$Na_2O_{éq.}$
0,22	13,47	0,03	13,49

tableau A.X.1 : Teneur en ions chlorures et en alcalis du fluidifiant LOMAR D.

. Présentation : extrait sec de couleur orangée.

. Masse volumique sèche : $\rho_S = 1,7\ g.cm^{-3}$

III - CARACTÉRISTIQUES DES BÉTONS FRAIS

	Formulation "BO"	**Formulation "BH"**
Affaissement au cône d'ABRAMS (NF P 18-451) :	a = 5,1 cm	a = 20 cm
Masse volumique :	$\rho = 2461\ kg.m^{-3}$	$\rho = 2500\ kg.m^{-3}$
Teneur en eau massique :	$W_{exp.} = 7,3\ \%$	$W_{exp.} = 4,7\ \%$

IV - CONFECTION ET CONSERVATION DES ÉPROUVETTES

Le béton est préparé par gâchées de 111 litres, coulé dans des moules métalliques et vibré sur table vibrante (9000 cycles). Les moules sont couverts.
Les pâtes sont préparées par gâchées de 20 litres, coulées dans des moules métalliques et vibrées par piquetage ou sur table à chocs (pour les prismes 4*4*16 cm).

Les éprouvettes sont démoulées sous 24 h et immédiatement enveloppées de film étirable et d'aluminium adhésif (afin d'éviter les échanges d'eau avec l' extérieur). Elles sont conservées ainsi sous leur hygrométrie interne dans une salle climatisée à T = 21 °C et à H.R. = 50 %, jusqu'au sciage ou au prélèvement des échantillons destinés aux différents essais.

ANNEXE XI

Caractéristiques Techniques des Appareils d'Essais

Appareil à adsorption d'azote (service Chimie du L.C.P.C.)

Appareil "B.E.T. dynamique" à azote et à gaz porteur hélium, mis au point au L.C.P.C.. Un essai est conduit sur cet appareil à T = 77 K, en réalisant à l'adsorption 1, 3, 4 ou 5 points de mesure et permet le calcul de la surface spécifique du matériau testé. Une mesure de désorption permet de vérifier le volume total qui a été mis en jeu.

Cet appareil et la méthode de mesure de la surface spécifique dans le cas des pcd et des bétons durcis de notre étude expérimentale sont décrits dans la référence [87]. Nous en citons dans ce qui suit les principaux points.

Des morceaux de disques de pcd (ou de béton durci) sont broyés à une taille millimétrique sous courant d'azote (de manière à éviter la carbonatation du matériau).
Après leur séchage, les échantillons subissent un "rinçage" à l'hélium, à P_{atm}, à T = 60 °C et pendant 24 heures.
Chaque échantillon ainsi préparé est mis dans une cellule de verre où on fait circuler, à débit constant, un mélange gazeux comprenant un gaz adsorbable (azote) et un gaz porteur non adsorbable (hélium) à température constante (He ne s'adsorbe pas car il n'est pas liquide à la température de l'azote liquide).
Ce mélange passe ensuite dans un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) qui mesure les variations de concentration de l'adsorbat dans le gaz porteur ; on en déduit la quantité d'azote adsorbé sur l'échantillon et donc la surface spécifique.
Un système de traitement informatique permet l'intégration des pics d'adsorption obtenus aux différentes pressions relatives, la vérification de la validité de l'équation B.E.T. et le calcul de la surface spécifique.

Appareil à adsorption d'azote (L.E.R.M.)

Appareil "B.E.T. volumétrique simplifié" à azote, mis au point au L.E.R.M. par B. THURET. Le calcul de la surface spécifique s'effectue, avec cet appareil à T = 77 K, à partir d'un seul point de mesure.
Après leur séchage et avant l'essai proprement dit, les échantillons subissent un balayage avec un courant d'azote sec, à P_{atm} et à température ambiante (l'adsorption d'azote à température ambiante est négligeable).
Cet appareil et la méthode de mesure sont décrits dans les références [87] et [98].

Appareil à adsorption d'azote (*MICROMERITICS*)

Appareil automatique à volumétrie d'adsorption d'azote *MICROMERITICS* (ASAP 2000). L'échantillon est initialement mis sous vide, à T = 77 K.
Cet appareil permet l'obtention de l'isotherme complète et donc le calcul de la surface spécifique et de la porosimétrie du matériau.

Appareil à adsorption d'eau (C.T.M.)

Appareil automatique à gravimétrie d'adsorption d'eau continue, équipé d'une micro-balance *SETARAM* (MTB 10.8), d'une pompe à diffusion pour vide primaire, d'un four (destiné au dégazage) et d'un thermostat (- 30 < T < + 100 °C).

Appareil A.T.G./A.T.D. (Service Chimie du L.C.P.C.)

Appareil équipé d'une thermo-balance *NETZSCH* (STA 409) de précision ± 0,1 mg et de pesée maximale 20 g avec contrôle thermostatique (- 150 < T < + 1600 °C), ainsi que d'un micro-ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

Comparateurs (L.R.P.C. d'Angers)

Comparateurs étanches à cadran KÄFER, FM 1000 SW, lecture 1 µm, course 1 mm.

Gammadensimètre (division B.C.O.A. du L.C.P.C.)

(cf. Quatrième Partie, Chap. III)

M.E.B. (L.C.P.C.)

Microscope Electronique à Balayage *PHILIPS* 505, équipé d'une sonde à rayons X EDAX 9 100/40 pour l'analyse. La tension d'accélération des électrons est égale à 30 Kev. La métallisation des échantillons est effectuée à l'or.

M.E.B. (L.E.R.M.)

Microscope Electronique à Balayage *JEOL* JSM 820, équipé d'un analyseur à rayons X QUANTUM KEVEX (y compris pour éléments légers), permettant des observations sur surfaces polies (en E.R.D.) ou sur fractures (par électrons secondaires). La métallisation des échantillons est effectuée à l'or.

Microscope optique (L.E.R.M.)

Microscope optique *REICHERT POLYVAR POL*, permettant des observations en lumière réfléchie (sur surfaces polies) ou lumière transmise (sur lames minces).

Porosimètre à mercure (division B.C.O.A. du L.C.P.C.)

Porosimètre à mercure *Carlo ERBA* (Porosimeter 2000 WS) où P_{max} = 200 MPa.

Les pores, tels que 37 Å < r_p < 60 µm, sont accessibles avec cet appareil de la manière suivante :
- la montée en pression de 0 à 0,1 MPa, sur le poste "Macropore Unit 120", permet l'investigation des pores dont le rayon d'entrée est compris entre 1,8 et 60 µm,
- la montée en pression jusqu'à 200 MPa, sur le poste "Porosimeter 2000", permet l'investigation de 7,5 µm à 37 Å.

Les dimensions maximales des échantillons autorisées par celles des cellules de mesure sont : Ø25 x 40 mm.

Porosimètre à mercure (L.E.R.M.)

Porosimètre à mercure *Carlo ERBA* (Porosimeter 2000 WS).

Presse hydraulique (division B.C.O.A. du L.C.P.C.)

Presse hydraulique *RK MFL* (5000 kN en compression) à montée en charge asservie, la classe de précision de l'effort étant de 0,5 % de l'échelle utilisée.

Rétractomètres (division B.C.O.A. du L.C.P.C.)

Rétractomètres *"Ville de Paris"* à la norme AFNOR P 15-433, pour éprouvettes prismatiques 4 x 4 x 16 cm de mortier ou de pâte pure, ou 7 x 7 x 28 cm de béton. Les éprouvettes sont fabriquées avec des plots normalisés noyés dans les extrémités à l'aide de moules spéciaux. Le réglage du zéro s'effectue par une barre étalon en Invar, d'une longueur égale à la longueur de base. La variation maximale de la longueur de l'éprouvette est ± 5 mm.

Thermo-hygromètres (division B.C.O.A. du L.C.P.C.)

• Thermo-hygromètres *VAISALA* HMI 33 avec sondes HMP 35 ou 36
Appareils indicateurs d'H.R., de température et de point de rosée pour la gamme de mesure : $0 < H.R. < 100$ % et $-40 < T < +60$ °C. La précision à T = 20 °C est de ± 1 % d'H.R.. La stabilité à long terme est meilleure que ± 1 % d'H.R. par an.

• Thermo-hygromètre *GENERAL EASTERN*, modèle Hygro M2 avec sonde 1111 H
Hygromètre à condensation (ou à miroir refroidi) indicateur du point de rosée, de la température et de l'H.R.. La mesure de la température du point de rosée ($-85 < T < +100$ °C) s'effectue par une sonde Pt 100 de précision en pont 4 fils à partir de la détection optoélectronique du condensat sur un miroir à l'aide d'une sonde à miroir refroidi. La mesure de la température est réalisée par sonde Pt 100 en pont 4 fils. Un tel hygromètre peut servir d'étalon de laboratoire.

Torche à plasma (Service Chimie du L.C.P.C.)

La torche à plasma est un spectromètre d'émission atomique par excitation d'un plasma d'argon induit par une haute fréquence (un plasma est un gaz partiellement ionisé, globalement neutre à très haute température telle que 7000 K).

Le principe de mesure est basé sur l'excitation électronique des atomes du produit à doser. L'échantillon est préalablement mis en solution, introduit dans le flux gazeux sous forme d'aérosol, puis volatilisé. Dans ce plasma, l'atome est ionisé puis revient à son état fondamental par désexcitation, en émettant une raie lumineuse. Cette raie lumineuse caractérise l'atome qualitativement par sa longueur d'onde et quantitativement par son intensité.

Il faut aussi ajouter qu'il s'agit d'une méthode physico-chimique d'analyse par comparaison. Avant le dosage du produit, il est nécessaire d'établir un étalonnage. Pour un atome donné et une longueur d'onde définie, on établit une corrélation entre la concentration de l'élément et son intensité lumineuse. Ainsi, en se réglant sur la longueur d'onde choisie, on enregistre l'intensité lumineuse du signal et le traitement informatique affiche la teneur en élément.

L'appareillage est constitué de 5 blocs importants :
- un générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma,
- une torche dans laquelle s'opèrent les réactions du plasma,
- une chambre de nébulisation où l'échantillon est introduit avec une alimentation d'argon,
- un dispositif optique qui analyse le spectre émis par le plasma,
- un dispositif informatique qui enregistre et traite toutes les informations possibles.