



HAL
open science

Validation d'un modèle de réseau poreux pour les prédictions des isothermes, de la surface spécifique et de la porosimétrie au mercure.

Harifidy Ranaivomanana, Alain Sellier, Jérôme Verdier, Xavier Bourbon

► To cite this version:

Harifidy Ranaivomanana, Alain Sellier, Jérôme Verdier, Xavier Bourbon. Validation d'un modèle de réseau poreux pour les prédictions des isothermes, de la surface spécifique et de la porosimétrie au mercure.. Colloque Transfert 2012, Ecole Centrale de Lille, Mar 2012, Lille, France. hal-04607934

HAL Id: hal-04607934

<https://hal.science/hal-04607934>

Submitted on 11 Jun 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Validation d'un modèle de réseau poreux pour les prédictions des isothermes, de la surface spécifique, et de la porosimétrie mercure

Harifidy Ranaivomanana* — Alain Sellier* — Jérôme Verdier* —
Xavier Bourbon**

* Université de Toulouse, UPS, INSA, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions)

135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Ccedex 4

**Andra

Parc de la Croix Blanche, 1-7 Rue Jean Monnet, F-92298 Chatenay Malabry, Cedex

RÉSUMÉ. L'isotherme de sorption d'eau constitue une donnée fondamentale pour la caractérisation hydrique et texturale du matériau et est également un paramètre nécessaire pour la modélisation des transferts hydriques car étroitement liée au réseau poreux. Expérimentalement, deux isothermes distinctes sont obtenues suivant que l'on procède par humidités relatives croissantes ou décroissantes, faisant apparaître un phénomène d'hystérésis qui doit alors être pris en compte dans la modélisation de l'histoire hygrométrique du matériau. Nous rapportons dans cette communication, les travaux effectués récemment au LMDC concernant la prédiction des isothermes de sorption-désorption d'eau avec prise en compte de l'hystérésis. Elle s'appuie sur un modèle original de réseau poreux basée sur une distribution idéalisée de taille des pores associée à une loi de connectivité des pores. Le modèle est validé sur différents types de matériaux cimentaires. Au-delà de sa capacité à prédire la rétention d'eau, le modèle est également capable de fournir d'autres renseignements utiles à sa validation (surface spécifique ou encore résultats de porosimétrie mercure).

ABSTRACT. Water sorption isotherm is an essential data with regard to the characterization of the pore structure and the hydric behavior of a porous material. Experimentally, adsorption and desorption processes provide 2 different isotherms, showing an hysteresis loop which has to be considered in the modeling of moisture transports. As experimental isotherms require a long time period to be performed, the prediction of the hysteretic cycles is then necessary. For this purpose, we have developed a pore network model whose principles are detailed in this paper. The validation of the model is based on its ability to calculate the specific surface area of the material and to reproduce the mercury intrusion curve.

MOTS-CLÉS: isothermes, hystérésis, distribution de taille des pores, modèle de réseau poreux

KEYWORDS: isotherms, hysteresis, pore size distribution, pore network model.

1. Introduction

Les modèles déjà développés, décrivant l'espace poreux et permettant de simuler les isothermes de sorption d'eau sont peu nombreux, notamment en ce qui concerne les matériaux cimentaires. Parmi eux, certains n'intègrent pas l'effet d'hystérésis. D'une manière générale, quand l'hystérésis est prise en compte, le principe de base est tout le temps le même, à savoir qu'un pore est supposé saturé si son rayon est inférieur à celui obtenu par l'équation de Kelvin-Laplace, auquel on rajoute l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée. Par la même occasion, les pores de taille supérieure au pore considéré mais ne pouvant se vidanger que par le biais de ce dernier sont également remplis d'eau. La différence entre les approches proposées se situe essentiellement au niveau de la représentation de l'espace poreux et donc de la mise en œuvre du modèle. Quenard & Sallee (1992) abordent l'étude des mécanismes de transfert de la vapeur d'eau dans les matériaux microporeux en utilisant une approche hiérarchisée à trois niveaux : niveau microscopique (échelle du pore considéré cylindrique), niveau de la microstructure (représentation simplifiée de la microstructure à partir de modèles de réseau avec une topologie bien définie en distribuant aléatoirement les pores élémentaires cylindriques sur des réseaux plans) et estimation mésoscopique des isothermes de sorption d'eau et de la perméabilité à la vapeur. Dans leur simulation, l'effet d'hystérésis est pris en compte par le fait qu'un pore ne peut se désaturer que s'il a un accès à un chemin continu d'air connecté à l'accès au réseau poreux. Ceci permet d'intégrer l'effet « bouteille d'encre » qui est accentué d'autant plus que le réseau poreux est mal connecté. Cependant, outre le fait que les résultats du modèle n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux pour vérifier sa pertinence, il a été uniquement éprouvé pour un cycle mettant en jeu une désorption jusqu'à l'état sec. Espinosa & Franke (2006) développent une méthode pour prédire les isothermes de pâtes de ciment et de mortiers en associant un modèle thermodynamique d'adsorption moléculaire dans les matériaux poreux avec un modèle de pore cylindrique incluant les pores bouteilles d'encre pour considérer leur influence sur l'effet d'hystérésis. Ishida *et al.* (2007), proposent une modélisation des transferts hydriques en tenant compte de l'effet de la température. Aux équations de conservation de masse d'eau et de chaleur qu'ils utilisent pour décrire les transferts, est associé un modèle de distribution de taille des pores (distribution de Rayleigh Ritz) pouvant rendre compte de l'effet d'hystérésis afin de simuler les isothermes de sorption et de désorption. Pour cela, une saturation résiduelle est considérée, notée S_{ink} , saturation qui subsiste dans les pores supposés déjà drainés. S_{ink} est estimée à partir de la densité de probabilité de connexion d'un pore de rayon r à un pore de taille inférieure r_c (effet de bouteille d'encre qui permet à des pores de grande taille de rester saturés à des HR plus basses que celles prévues par la théorie). Ishida *et al.* (2007) définissent cette densité de probabilité comme étant le rapport entre le volume des pores de rayon inférieur à r_c et le volume des pores de rayons inférieur à r . La distribution de taille des pores mise en œuvre par Ishida *et al.* (2007) n'est cependant pas représentative des matériaux cimentaires puisqu'elle ne considère

qu'un seul mode poreux. En effet, la littérature fait état de l'existence d'au moins 2 familles de pores appartenant respectivement aux pores des hydrates et aux pores capillaires. Le principe du modèle mis au point au LMDC (Ranaivomanana et *al.*, 2011) repose sur celui développé par Ishida et *al.*(2007). L'hystérésis, toujours attribuée à l'effet « bouteille d'encre », est gérée *via* une distribution « idéalisée » de taille des pores sur laquelle, les pores supposés se vidanger à une HR donnée, ne le sont que partiellement, suivant leur connectivité au réseau sec.

2. Description des éléments du modèle

2.1 Distribution idéalisée de taille des pores

Le modèle proposé est basé sur une répartition trimodale de taille des pores, qui peut être affinée au besoin par augmentation ou par réduction du nombre de modes. Chacun des 3 modes considérés correspond respectivement aux pores des C-S-H (pores du gel et interfeuillettes), aux pores capillaires moyens et aux gros capillaires. Ces derniers, assimilés à des microfissures, formeraient un chemin percolant responsable de la chute brutale de l'isotherme de désorption aux fortes HR. Cette chute traduit la forte connectivité d'une partie de la porosité et semble donc liée en partie à la perméabilité du milieu. Les bulles d'air entraîné ne sont, en revanche, pas prises en compte dans le modèle car d'après la littérature, elles ne sont pas ou très peu accessibles à l'eau et ne participent pas aux transferts (Baroghel Bouny (1994), Aligizaki (2006)). Pour la classification de taille des pores, nous avons adopté celle proposée par Mindess et *al.* (2002). Les auteurs situent les pores associés aux C-S-H au-dessous de 10nm, constitués entre autres par les espaces inter feuillettes n'excédant pas 0,5 nm. Les pores capillaires répartis entre les capillaires fins et les capillaires larges, sont fixés entre 2,5 et 50 nm. Pour notre part, nous désignerons toute cette gamme de pores comme étant celle des pores capillaires moyens. D'un point de vue analytique, des polynômes de degré 2 en fonction du logarithme du rayon de pore sont juxtaposés pour représenter la distribution. En effet, ces polynômes sont facilement dérivables ou intégrables analytiquement. Ainsi, un mode peut être représenté par 4 tronçons de parabole, chacun d'eux étant défini sur une plage de $\log(r)$ de largeur égale à δ et de hauteur sur l'axe $dV/d\log(r)$ égale à $\xi/2$ (cf. Figure1). Pour notre distribution à 3 modes, nous pouvons écrire que :

$$\frac{dV}{d \log r} = \bigcup_{i=1}^{i=3} \left(\bigcup_{j=1}^{j=4} (\beta_{ji}^1 (\log r)^2 + \beta_{ji}^2 (\log r) + \beta_{ji}^3) \right) \quad [1]$$

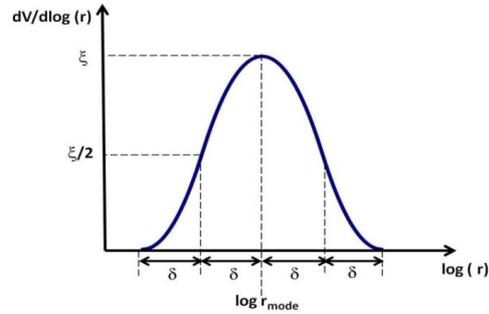


Figure 1. Mode poral idéalisé à partir de la jonction de 4 tronçons paraboliques

Dans [1], les coefficients β_{ji}^k ($k=1$ à 3) dépendent de 3 paramètres qui sont le rayon modal $r_{\text{mode } i}$, l'amplitude δ et la hauteur ξ_i . D'après la classification de Mindess *et al.* (2002) donnée précédemment, une valeur de δ figée à 0,4 associée à une valeur de r_{mode} figée à 1,5 nm permet de représenter correctement l'étendue relative aux pores des C-S-H ($r_{\text{C-S-H}}$). Avec la même valeur de δ et un r_{mode} de 9,5 nm, le mode relatif aux pores capillaires moyens (r_{moyen}) est bien représenté. On peut noter que ces valeurs modales des rayons poreux sont à peu près équivalentes à celles identifiées par Baroghel Bouny (1994) dans une pâte de ciment. Pour des raisons de simplification du modèle, une seule et même valeur de δ est donc mise en jeu pour les trois modes, cela limite le nombre de paramètres de calage. Dans la version initiale du modèle, le rayon du mode des capillaires larges (r_{large}) est obtenu à partir de l'expression de Dullien liant la perméabilité intrinsèque à un rayon de percolation effectif (Ranaivomanana *et al.*, 2011). En effet, les capillaires larges sont supposés jouer un rôle important dans la perméabilité du matériau saturé, de même qu'ils participent à la chute de l'isotherme aux fortes HR. Cependant, une étude de sensibilité des paramètres (Ranaivomanana, 2010) a permis de vérifier que la valeur attribuée à r_{large} n'avait pas de forte incidence sur la forme de l'hystérésis. Aussi, nous avons choisi de figer la valeur de r_{large} à 200nm, sur la base de résultats de porosimétrie au mercure expérimentale et de la littérature. La hauteur de chaque mode ξ_i est calculée proportionnellement à la porosité associée. La porosité des C-S-H ($\phi_{\text{C-S-H}}$) est calculée à partir de la quantité de C-S-H formée, elle-même estimée via l'approche proposée par Adenot (1992) pour le cas d'un matériau à base de CEM I. La porosité des capillaires larges (ϕ_{large}), est déduite à partir de la chute brutale de l'isotherme de désorption aux fortes humidités. Enfin, la porosité des capillaires moyens (ϕ_{moyen}) n'est autre que le complément pour atteindre la porosité accessible à l'eau. Les C-S-H sont souvent présentés sous forme de particules nanométriques agrégées les unes aux autres. Les particules ont quant à elles, une structure lamellaire. Ceci nous a conduits à donner aux pores de plus faibles rayons, une forme aplatie approchée par une géométrie oblongue (Figure2) :

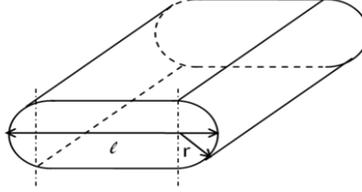


Figure 2. Pore de géométrie oblongue

Cette forme peut être caractérisée par un coefficient d'aplatissement A_p , défini comme le rapport entre la largeur et la hauteur de la section du pore. Pour les raisons mentionnées plus haut, cet aplatissement A_p évolue de façon à décrire un aplatissement des pores de faible rayon. Nous avons proposé de modéliser cela par la loi exponentielle suivante :

$$A_p = \frac{l}{2r} = \max \left[\exp \left(\frac{r_{cr}}{r} \right); 1 \right] \quad [2]$$

Où r_{cr} est un paramètre de calage que nous avons appelé rayon critique. Ce paramètre peut être interprété comme étant une valeur du rayon qui définit le passage des pores capillaires (de géométrie cylindrique) aux pores des C-S-H (de géométrie oblongue). Sa valeur a été fixée à 1,6 nm par analyse inverse. Les pores de grande taille sont donc cylindriques puisque leur aplatissement A_p ne peut excéder 1 lorsque r est grand. Les pores deviennent progressivement aplatis à mesure que r diminue. La section $a(r)$ d'un pore est alors donnée par la relation :

$$a(r) = [4(A_p(r) - 1) + \pi]r^2 \quad [3]$$

2.2 Gestion de l'hystérésis

Pour la modélisation des isothermes, nous partons de l'hypothèse que le drainage d'un pore n'est possible que s'il est directement connecté au réseau sec. L'hystérésis entre l'isotherme de désorption et celle d'adsorption est attribuée à la présence de pores ayant un rayon significativement supérieur à son rayon d'accès. Ceci conduit à la vidange d'une grande partie du volume liquide à des HR faibles (Baroghel Bouny, 1994) corroborant l'atténuation de l'hystérésis dans la zone des basses HR. Par conséquent, plus le matériau est désaturé, plus l'accessibilité et donc la connectivité d'un pore saturé au réseau sec sont grandes. En supposant que le séchage affecte les pores de rayon r_1 lorsque l'humidité relative vaut h_1 , la portion vidangée du réseau poreux ne représente qu'une certaine fraction du volume des pores de rayon supérieur à r_1 , dépendante de la connectivité entre le réseau sec et les pores de rayon r_1 . Nous supposons alors que la connectivité est d'autant plus grande

que la longueur développée de ces pores de rayon r_1 est importante. En effet, on peut imaginer que plus ces pores sont longs et plus ils ont de chance d'intercepter des pores de tailles différentes. Pour cette raison, nous avons assimilé la connectivité à la probabilité d'interconnexion des pores de rayon supérieur à r_1 ($P_{\text{int}}(r > r_1)$) approchée par le rapport entre la longueur cumulée des pores de taille supérieure à r_1 à la longueur cumulée totale de tous les pores du réseau.

$$P_{\text{int}}(r > r_1) \approx \frac{\int_{r_1}^{r_{\text{max}}} \frac{1}{a(r)} \frac{dV}{d \log r} d \log r}{\int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} \frac{1}{a(r)} \frac{dV}{d \log r} d \log r} \quad [4]$$

Dans laquelle $a(r)$ désigne l'aire de la section du pore donnée par la relation [3].

A volume égal, plus la section $a(r)$ d'un pore diminue, plus sa longueur développée prend de l'ampleur. Si les pores étaient toujours considérés de forme cylindrique, les plus fins présenteraient des longueurs développées très grandes. Ils seraient alors les principaux responsables de la connexion des pores de plus grande dimension au réseau sec: ce qui conduirait à une hystérésis trop importante jusqu'aux faibles humidités relatives. La géométrie oblongue attribuée aux pores fins paraît donc tout à fait convenable.

La relation précédente n'est bien sûr valable que sur le domaine correspondant aux pores des C-S-H et aux pores capillaires fins. En effet, comme les pores capillaires larges sont considérés comme fortement interconnectés et pouvant constituer un chemin percolant, nous avons considéré que leur connectivité est maximale (égale à 1) quel que soit l'état de saturation. Aussi, nous proposons de renormaliser la fonction P_{int} par rapport aux porosités respectives des différents modes, afin de définir correctement la fonction de connectivité sur l'ensemble du domaine poreux. Cette fonction, dorénavant désignée par P_c^* vaut :

$$\text{Si } \log r > \log(r_{\text{large}}) - 2 \times \delta \text{ alors} \quad [5]$$

$$P_c^*(r > r_1) = 1$$

$$\text{Si } \log r < \log(r_{\text{large}}) - 2 \times \delta \text{ alors}$$

$$P_c^*(r > r_1) = \frac{1}{\phi} \left[(\phi - \phi_{\text{large}}) \times P_c(r > r_1) + \phi_{\text{large}} \times 1 \right]$$

Si l'humidité passe de h_1 à $h_2 < h_1$ alors les pores de rayon compris entre $r_1=r(h_1)$ et $r_2=r(h_2)$ se drainent partiellement. Le degré de saturation résiduel des pores de rayon supérieur à $r(h_2)$, noté S_{ink} est bien entendu dépendant de la connectivité de ces pores au réseau sec, c'est pourquoi nous proposons d'adopter, en première approximation, la relation suivante :

$$S_{ink} = 1 - P_c^*(r > r_2) \quad [6]$$

En revanche, lorsque l'on passe d'une humidité relative h_1 à une humidité relative supérieure h_3 (correspondant à un rayon de pore $r_3 = r(h_3)$), les pores de taille comprise entre r_1 et r_3 appartenant à la fraction vidangée du réseau sont saturés à nouveau. Bien sûr, le volume d'eau présent dans les pores de rayon supérieur à r_3 mais qui ne peut s'évacuer que *via* des pores plus petits ne bouge pas. On peut donc résumer les mécanismes de la façon suivante en notant S_r le degré de saturation d'un pore de rayon r et \dot{h} , la vitesse de variation de l'humidité relative pendant le laps de temps dt :

$$Si \dot{h} \geq 0 \text{ alors} \quad [7]$$

$$S_r = 1 \quad \forall r \leq r(h + \dot{h} dt)$$

$$S_r = 0 \quad \forall r > r(h + \dot{h} dt)$$

$$Si \dot{h} < 0 \text{ alors}$$

$$S_r = 1 \quad \forall r \leq r(h + \dot{h} dt)$$

$$S_r(t + dt) = \min(S_{ink}, S_r(t)) \quad \forall r > r(h + \dot{h} dt)$$

Il est clair que la gestion des incréments de saturation en fonction des incréments d'humidité ne peut se traiter facilement que sur un réseau poreux discrétisé numériquement. C'est pourquoi, afin de gérer efficacement les cycles de séchage-humidification, la distribution de taille des pores est discrétisée et la probabilité d'inter-connectivité évoquée plus haut est interpolée linéairement d'un rayon de discrétisation à l'autre.

La taille du pore drainé à une HR donnée est calculée d'après le modèle BJH intégrant une part d'eau condensée et une part d'eau adsorbée sur la paroi du pore. L'épaisseur du condensat capillaire est donnée par la loi de Kelvin-Laplace tandis que celle de la couche d'eau adsorbée est estimée via le modèle BET. Précisons qu'au-dessous de 30 à 35% d'HR, la loi de Kelvin paraît difficilement applicable du fait de la taille des pores associés à ces niveaux d'humidité (diamètre aux alentours de 1,5 nm). Le modèle permet de rendre compte de cela puisqu'au-dessous de ces valeurs d'HR, la saturation se trouve exclusivement pilotée par l'eau adsorbée.

3. Validations du modèle

Le modèle a été testé sur différents types de matériaux dont 2 BHP à base de CEM I et de CEM V référencés B1 et B2 (bétons d'étude), et 3 pâtes de ciment CEM I avec des rapports eau/ciment de 0,3, 0,35 et 0,4 (résultats issus de Vu, (2009) testés en aveugle) référencés P1, P2 et P3. On se référera au Tableau 1 pour la

formulation de ces différents matériaux. Ces derniers ont été conservés en cure endogène pendant une période suffisamment longue (plus de 90 j pour les pâtes et plus d'une année pour les bétons) leur assurant une hydratation suffisante. Les isothermes expérimentales ont été réalisées à 20°C par la méthode des solutions salines sursaturées. Pour les bétons préalablement saturés sous vide, cinq paliers d'humidité relative ont été considérés : 97%, 86%, 76%, 55% et 44%. Pour la mise en évidence de l'effet d'hystérésis, quatre cycles ont été réalisés : les trois premiers consistent à faire de la sorption à partir de 76%, 55% et 44% HR après stabilisation de la désorption sur ces niveaux d'humidité relative, le quatrième est une sorption à partir de l'état sec. Pour les pâtes, seules les isothermes de première désorption, partant de l'état quasi-saturé jusqu'à 3% HR, ont été réalisées.

La figure 3 montre que le modèle restitue de manière réaliste les isothermes de première désorption et de première adsorption ainsi que les cycles intermédiaires. On peut donc dire que les hypothèses sur lesquelles est basé le modèle sont acceptables. On note cependant que le modèle semble surestimer les valeurs de degré de saturation pour le cycle de sorption à partir de 44% HR. Ceci est lié à l'hypothèse d'une resaturation totale de tous les pores vidangés, qui reste à vérifier.

Le modèle permet également de calculer la surface spécifique d'un matériau cimentaire. Il suffit pour ceci de faire la somme du produit du périmètre de chaque pore par sa longueur développée. Cette surface théorique peut être comparée avec des résultats expérimentaux tirés de la littérature. Baroghel Bouny (1994) a réalisé des mesures de surface spécifique par la méthode BET sur un béton ordinaire et un béton à haute performance. Les valeurs obtenues par l'auteure, avec la vapeur d'eau comme adsorbat, sont de l'ordre de 20 à 25m²/g. Elles sont même du même ordre de grandeur que les valeurs fournies par le modèle pour les bétons B1 et B2 (cf. Tableau 2). Ces résultats ne sont pas surprenants étant donné la nature des liants utilisés (CEM I et CEM V).

Nous estimons également qu'il est possible de retrouver la courbe d'intrusion de mercure à partir du modèle de réseau poreux. Pour ce faire, nous partons du principe que l'hystérésis entre les courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure, et celle entre les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau, sont tous deux attribués aux pores en « bouteille d'encre », comme cela est souvent évoqué dans la littérature. Selon cette hypothèse, le volume poreux drainé au cours de la désorption d'eau, en déduisant la quantité d'eau adsorbée sur la paroi des pores, correspondrait exactement au volume empli de mercure lorsque ce dernier pénètre dans le matériau. Il faut bien sûr préciser que dans le cas de la porosimétrie au mercure, d'autres causes possibles de l'hystérésis sont également avancées telles que l'évolution en cours d'essai, de l'angle de contact entre le mercure et la paroi du pore.

	B1	B2	P1	P2	P3
Ciment (kg/m ³)	400	450	1622	1500,5	1396

Sable calcaire (0/4mm) (kg/m ³)	858	800	-	-	-
Gravillon calcaire (5/12,5 mm) (kg/m ³)	945	984	-	-	-
Superplastifiant (kg/m ³)	10	11,25	-	-	-
Eau (kg/m ³)	178	183	487	525	558
Eau/ciment	0,45	0,4	0,3	0,35	0,4

Tableau 1. Formulation des matériaux testés

	Ss modèle (m ² /g)	Ss exp. (m ² /g)
B1	17	20 <Ss<25 (BET) ((Baroghel Bouny, 1994)
B2	21,5	

Tableau 2. Surface spécifique des bétons B1 et B2 d'après les estimations du modèle

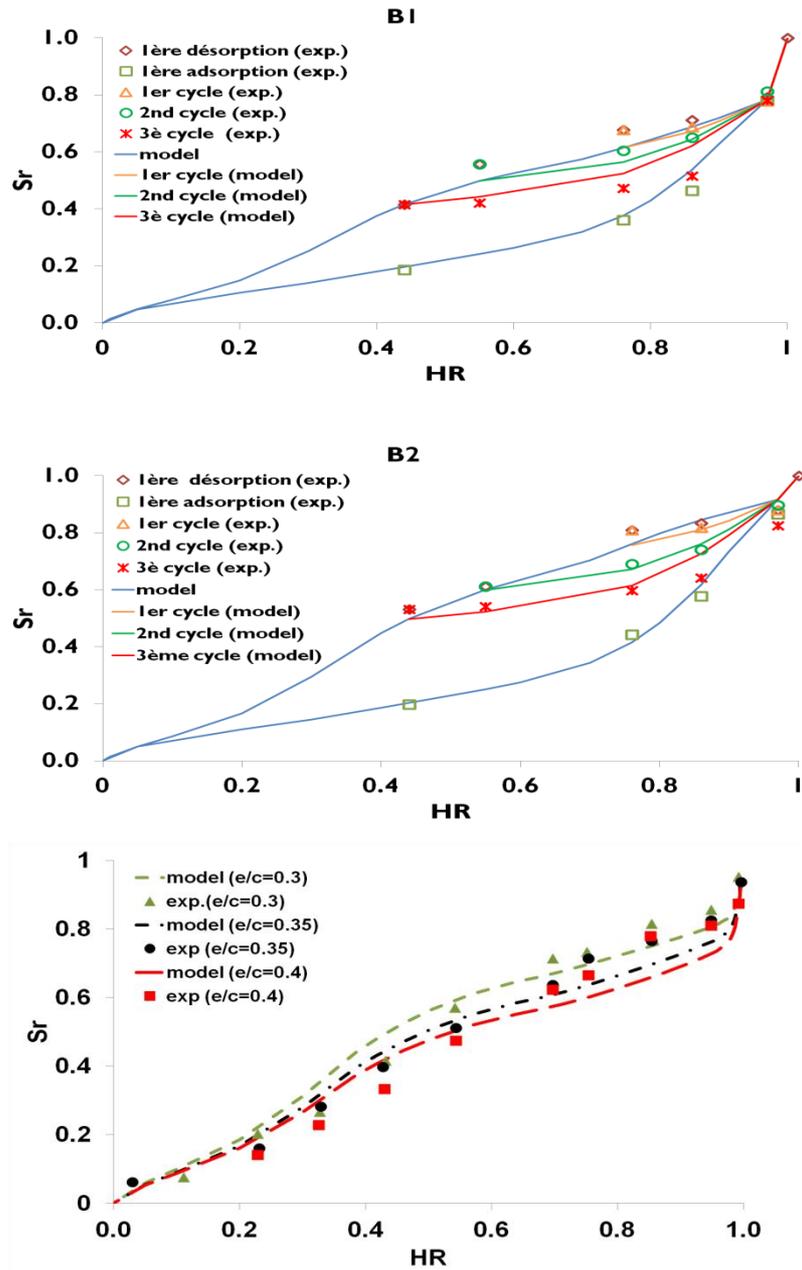


Figure 3. Isothermes expérimentales (marqueurs) et simulées (traits continus) des bétons B1 et B2 et des pâtes de ciment P1, P2 et P3.

Partant donc de l'hypothèse précédente, l'isotherme de désorption obtenue *via* le modèle associée à la loi de Kelvin-Laplace adaptée au cas d'un pore oblong, permet de tracer la courbe d'intrusion théorique de mercure (volume cumulé de mercure vs rayon du pore). La confrontation d'une courbe d'intrusion théorique avec celle obtenue expérimentalement n'est cependant pas convenable si cette dernière est estimée avec une géométrie cylindrique des pores comme c'est le cas généralement. Pour ce faire, nous avons corrigé la courbe d'intrusion expérimentale en nous servant de la loi de Washburn, également adaptée au cas d'un pore oblong.

Le modèle a été testé sur les pâtes de ciment. Les échantillons ont été séchés par lyophilisation avant le lancement des essais. D'après Gallé (2001), ce mode de préconditionnement permet d'endommager le moins la microstructure du matériau. La valeur de l'angle de contact θ entre le mercure et le matériau a été prise égale à 130° lors de l'intrusion et la tension superficielle σ_{Hg} à $0,485\text{N/m}$. Le modèle reproduit de manière acceptable les courbes théoriques comme le montre la figure 4, validant ainsi nos hypothèses de distribution de taille des pores et de connectivité.

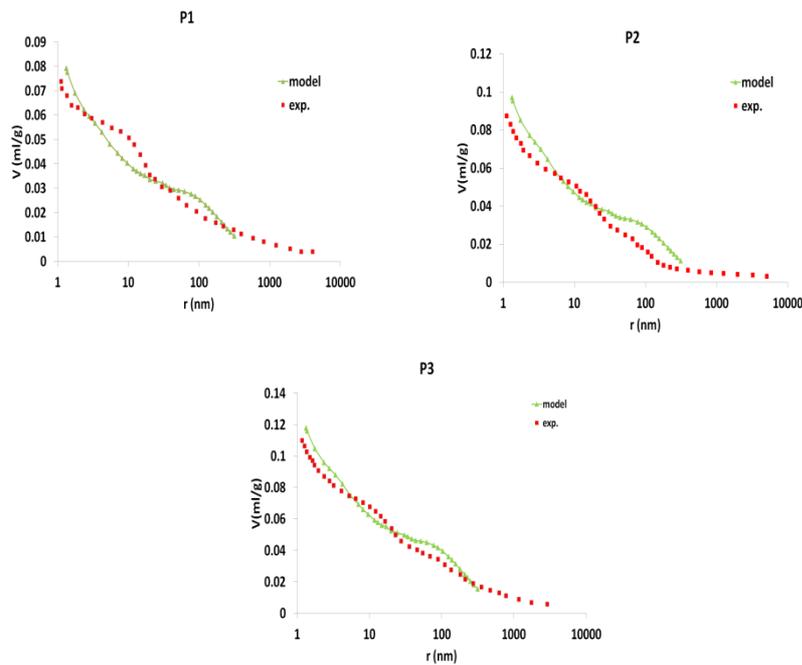


Figure 4. Courbes d'intrusion de mercure simulées (trait continu) et expérimentales (pointillés) des pâtes de ciment P1, P2 et P3.

4. Conclusions

Afin de modéliser les cycles hystérétiques nécessaires à la prédiction de la rétention d'eau dans les matériaux cimentaires, nous avons développé un modèle de réseau poreux basé sur une distribution idéale de taille des pores. Il s'agit d'une distribution à 3 modes associées respectivement aux pores des C-S-H, aux pores capillaires moyens et aux gros capillaires, supposés être constitués de microfissures. Un mode est défini dans la base du logarithme des rayons, par une association de paraboles gérée par 3 paramètres qui sont le rayon moyen, l'amplitude et la hauteur du mode. Pour la modélisation des isothermes de sorption d'eau avec prise en compte de l'hystérésis, nous avons défini une fonction de connectivité du pore au réseau sec. Cette dernière a été approchée par le rapport entre la longueur cumulée des pores de taille supérieure à celle affectée par le séchage à la longueur cumulée totale de tous les pores du réseau. Cette définition nous a conduit à attribuer aux pores fins, une géométrie oblongue afin d'éviter une rétention d'eau trop importante aux faibles HR. Cette géométrie oblongue est d'ailleurs tout à fait compatible avec la représentation en feuillets des C-S-H. Le modèle reproduit convenablement les isothermes expérimentales et est également capable de fournir d'autres données concernant le milieu poreux telles que la surface spécifique. Le modèle permet également de retrouver la courbe d'intrusion de mercure en partant du principe que l'hystérésis entre les courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure, et celui entre les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau, sont tous deux attribués aux pores bouteille d'encre. La perspective de ce travail présenté dans (Ranaivomanana et *al.*, 2012) consiste en l'exploitation de ce réseau poreux idéalisé pour estimer les propriétés de transfert.

5. Remerciements

Nous adressons nos vifs remerciements à l'Andra pour le support scientifique et financier apportés à ce projet.

6. Bibliographie

Adenot F., Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 1992,

Aligizaki K., «Pore structure of cement based materials, testing, interpretation and requirements», *Modern Concrete Technology* 12, 2006

Baroghel Bouny V., Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994,

Espinosa R.M., Franke L., «Ink-bottle pore method: prediction of hygroscopic water content in hardened cement paste at variable climatic conditions », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n°10, 2006, pp 1954-1968,

Gallé C., «Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry », *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n°10, 2001, pp 1467-1477,

Ishida T., Maekawa K., Kishi T., «Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n°4, 2007, pp 565-578,

Mindess S., Young J.F., Darwin D., *Concrete*, 2nd Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 2002,

Quenard D., Sallee H., « Water vapour adsorption and transfer in cement based materials: a network simulation », *Materials and Structures*, vol. 25, n° 9, 1992, pp 515-522.

Ranaivomanana H., Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2010,

Ranaivomanana H., Verdier J., Sellier J., Bourbon X., «Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption-desorption process for cement based materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n°8, 2011, pp 817-827,

Ranaivomanana H., Verdier J., Sellier A., Bourbon X., «Prédiction des perméabilités relatives au liquide et au gaz des matériaux cimentaires », *Communication soumise pour Transfert 2012*, Lille 20-21-22 mars 2012,

Vu T.H., Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires. Thèse de doctorat de l'INSA Toulouse, 2009,