



**HAL**  
open science

# Hydric transfer in reactive porous medium: Application to the drying study of a pure ettringitic paste at a early age

Hai Trung Nguyen

► **To cite this version:**

Hai Trung Nguyen. Hydric transfer in reactive porous medium: Application to the drying study of a pure ettringitic paste at a early age. Matériaux. INSA Lyon - Ecole Doctorale Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique, 2018. Français. NNT: . tel-02087940

**HAL Id: tel-02087940**

**<https://hal.science/tel-02087940v1>**

Submitted on 2 Apr 2019

**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.



# INSA

N°d'ordre NNT : 2018LYSEI124

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**INSA Lyon**

**Ecole Doctorale ED162**  
**Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique**

**Spécialité/ discipline de doctorat:**

Génie Civil

Soutenue publiquement le 21/12/2018, par :

**Hai Trung NGUYEN**

---

**Transfert hydrique dans le milieu poreux réactif : Application à l'étude de séchage d'une pâte pure ettringitique au jeune âge**

---

Devant le jury composé de :

LOUKILI Ahmed	Professeur des Universités	École Centrale de Nantes	Rapporteur
BENBOUDJEMA Farid	Professeur des Universités	ENS Cachan	Rapporteur
POMMAY Judith	Docteur	Imerys	Examinatrice
GRANGE Stéphane	Professeur des Universités	INSA Lyon	Examineur
GEORGIN Jean - François	Professeur des Universités	INSA Lyon	Directeur de thèse
FABBRI Antonin	Chargé de recherche, HDR	ENTPE	Encadrant
PRUD'HOMME Elodie	Maître de Conférences	INSA Lyon	Invitée



# INSA

N°d'ordre NNT : 2018LYSEI124

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**INSA Lyon**

**Ecole Doctorale ED162**  
**Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique**

**Spécialité/ discipline de doctorat:**

Génie Civil

Soutenue publiquement le 21/12/2018, par :

**Hai Trung NGUYEN**

---

**Transfert hydrique dans le milieu poreux réactif : Application à l'étude de séchage d'une pâte pure ettringitique au jeune âge**

---

Devant le jury composé de :

LOUKILI Ahmed	Professeur des Universités	École Centrale de Nantes	Rapporteur
BENBOUDJEMA Farid	Professeur des Universités	ENS Cachan	Rapporteur
POMMAY Judith	Docteur	Imerys	Examinatrice
GRANGE Stéphane	Professeur des Universités	INSA Lyon	Examineur
GEORGIN Jean - François	Professeur des Universités	INSA Lyon	Directeur de thèse
FABBRI Antonin	Chargé de recherche, HDR	ENTPE	Encadrant
PRUD'HOMME Elodie	Maître de Conférences	INSA Lyon	Invitée



Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><b><u>CHIMIE DE LYON</u></b>  <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>                      Sec. : Renée EL MELHEM                      Bâtiment Blaise Pascal, 3<sup>e</sup> étage  <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a>                      INSA : R. GOURDON</p>	<p>M. Stéphane DANIELE                      Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon                      IRCELYON-UMR 5256                      Équipe CDFA                      2 avenue Albert EINSTEIN                      69626 Villeurbanne CEDEX  <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a></p>
E.E.A.	<p><b><u>ÉLECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u></b>  <a href="http://edeaa.ec-lyon.fr">http://edeaa.ec-lyon.fr</a>                      Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN  <a href="mailto:ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr">ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</a></p>	<p>M. Gérard SCORLETTI                      École Centrale de Lyon                      36 avenue Guy DE COLLONGUE                      69134 Écully                      Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17  <a href="mailto:gerard.scorletti@ec-lyon.fr">gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a></p>
E2M2	<p><b><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u></b>  <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Sylvie ROBERJOT                      Bâtiment Atrium, UCB Lyon 1                      Tél : 04.72.44.83.62                      INSA : H. CHARLES  <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a></p>	<p>M. Philippe NORMAND                      UMR 5557 Lab, d'Écologie Microbienne                      Université Claude Bernard Lyon 1                      Bâtiment Mendel                      43 Boulevard du 11 Novembre 1918                      69622 Villeurbanne CEDEX  <a href="mailto:philippe.normand@univ-lyon1.fr">philippe.normand@univ-lyon1.fr</a></p>
EDISS	<p><b><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</u></b>  <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a>                      Sec. : Sylvie ROBERJOT                      Bâtiment Atrium - UCB Lyon 1                      Tél : 04.72.44.83.62                      INSA : M. LAGARDE  <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a></p>	<p>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS                      INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1                      Bâtiment IMBL                      11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon                      69621 Villeurbanne                      Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16  <a href="mailto:emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a></p>
INFOMATHS	<p><b><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u></b>  <a href="http://edinfomaths.universite-lyon1.fr">http://edinfomaths.universite-lyon1.fr</a>                      Sec. : Renée EL MELHEM                      Bâtiment Blaise PASCAL, 3<sup>e</sup> étage                      Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87  <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a></p>	<p>M. Luca ZAMBONI                      Bâtiment Braconnier                      43 Boulevard du 11 Novembre 1918                      69622 Villeurbanne Cedex                      Tél : 04.26.23.45.52  <a href="mailto:zamboni@maths.univ-lyon1.fr">zamboni@maths.univ-lyon1.fr</a></p>
Matériaux	<p><b><u>MATÉRIAUX DE LYON</u></b>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Marion COMBE                      Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12                      Bâtiment Direction  <a href="mailto:ed.materiaux@insa-lyon.fr">ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE                      INSA de Lyon                      MATEIS - Bâtiment Saint Exupéry                      7 avenue Jean Capelle                      69621 Villeurbanne Cedex                      Tél : 04.72.43 71.70 Fax : 04.72.43.85.28  <a href="mailto:jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a></p>
MEGA	<p><b><u>MÉCANIQUE, ÉNERGETIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>                      Sec. : Marion COMBE                      Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12                      Bâtiment Direction  <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a></p>	<p>M. Jocelyn BONJOUR                      INSA de Lyon                      Laboratoire CETHIL                      Bâtiment Sadi-Carnot                      9 rue de la Physique                      69621 Villeurbanne CEDEX  <a href="mailto:jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr">jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</a></p>
ScSo	<p><b><u>ScSo*</u></b>  <a href="http://ed483.univ-lyon2.fr">http://ed483.univ-lyon2.fr</a>                      Sec. : Viviane POLSINELLI                      Brigitte DUBOIS                      INSA : J.Y. TOUSSAINT                      Tél : 04.78.69.72.76  <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a></p>	<p>M. Christian MONTES                      Université Lyon 2                      86 rue Pasteur                      69365 Lyon CEDEX 07  <a href="mailto:christian.montes@univ-lyon2.fr">christian.montes@univ-lyon2.fr</a></p>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



---

# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire GEOMAS (Géomécanique, Matériaux, Structures) de l'Institut National des Sciences Appliquées Lyon (INSA Lyon)

Je voudrais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Jean-François GEORGIN, Professeur à l'INSA Lyon, pour toute son aide inestimable. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à remercier grandement Monsieur Antonin FABBRI, Chargé de recherche, HDR à l'École Nationale des Travaux Publics de l'Etat, et Madame Elodie PRUD'HOMME, Maître de conférences à l'INSA Lyon, pour m'avoir encadré et aidé à effectuer ce travail de thèse. Je vous remercie profondément pour votre patience, vos conseils pertinents et vos encouragements.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Ahmed LOUKILI, Professeur à l'École Centrale de Nantes, ainsi qu'à Monsieur Farid BENBOUDJEMA, Professeur à l'ENS Cachan, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Je voudrais remercier Madame Judith POMMAY, Docteur à l'Imerys, et Monsieur Stéphane GRANGE, Professeur à l'INSA Lyon, pour leur travail d'examineur et leur présence à ce jury.

Mes remerciements amicaux s'adressent à mes collègues du site Tuset (Tina, Adeline, Victor, Michel, Marie, Lam, Christine) et à mes amis vietnamiens (Viet, Phong, Kien, Nguyen, Hien). Je vous remercie sincèrement pour vos aides, vos disponibilités, vos supports qui ont contribué au bon déroulement de mon travail.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à ma famille, mes parents, ma sœur pour leur amour et leur soutien pendant les moments difficiles.





---

## Résumé

Les chapes autonivelantes sont souvent composées de ciment alumineux et de sulfate de calcium pour assurer une prise rapide. Le ciment alumineux est généralement à base de monocalcium aluminate (CA). Récemment, un nouveau ciment alumineux riche en mayénite ( $C_{12}A_7$ ) a été conçu pour optimiser l'application des chapes par l'augmentation de la quantité d'ettringite formée. Le développement de l'hydratation au jeune âge (pendant les premières 24 heures) de ce type de produit est pourtant très peu connu.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'interaction entre l'hydratation au jeune âge et le séchage naturel à travers un modèle de couplage. Ce modèle est appliqué à l'étude d'une pâte pure ettringitique composée de ciment riche en  $C_{12}A_7$  et de plâtre alpha.

Tout d'abord, un modèle cinétique d'hydratation, initialement développé en système dilué, a été proposé pour étudier l'hydratation d'une pâte pure ettringitique en condition endogène. Il permet de décrire l'évolution en fonction du temps de la porosité, de la teneur en eau, des quantités de phases (réactifs et hydrates). Un modèle de distribution de rayon de pores a été aussi proposé. Ce modèle permet d'obtenir la courbe de pression capillaire au jeune âge nécessaire pour la modélisation des transferts hydriques.

Ensuite, une modélisation complète des transferts hydriques a été présentée. Elle a montré que l'hypothèse d'une pression de gaz constante conduit à une surestimation de perte de masse pour des matériaux à faible perméabilité. Pourtant, pour le cas des ciments alumineux, cette hypothèse peut être retenue pour simplifier le couplage avec le modèle cinétique d'hydratation.

Enfin, une modélisation des couplages entre l'hydratation et la dessiccation a été développée. L'originalité de ce modèle porte sur l'intégration de la courbe isotherme issue du modèle de distribution poreuse dans la modélisation des transferts hydriques via une fonction Matlab. Le modèle a été capable de reproduire la cinétique de perte de masse d'un échantillon de pâte pure ettringite réactive soumis au séchage précoce. La nécessité de la prise en compte de l'évolution de température a été mise en évidence. De plus, le modèle a prévu un arrêt précoce de l'hydratation à la surface soumise au séchage après 10 heures d'hydratation. L'effet de la dessiccation atteint une profondeur de 5 mm sur un échantillon de 3 cm d'épaisseur.

**Mots clés :** ciment alumineux, chape autonivelante, pâte pure ettringitique, ciment riche en mayénite, jeune âge, hydratation, séchage, modélisation, cinétique, couplage.

---

# Abstract

Self-leveling flooring compounds (SLC) are often composed of calcium aluminate cements (CAC) and calcium sulfate to ensure rapid setting. The mineral composition of calcium aluminate cements is usually designed around monocalcium aluminate (CA). Recently, a new cement with the main compound of mayenite ( $C_{12}A_7$ ) has been designed to optimize the application of SLC by increasing the amount of ettringite in the hydration product. However, there is a lack of knowledge related to early-age hydration (during the first 24 hours) of this type of product.

The main objective of this study is to evaluate the interaction between early-age hydration and natural drying through a coupling model. This model is applied to the study of an ettringite binder composed of cement rich in  $C_{12}A_7$  and plaster

First, a kinetic model of hydration, initially developed in a diluted system, has been proposed to study the hydration of an ettringite paste under endogenous conditions. It allows to describe the evolution as a function of time of the porosity, the water content, and the quantities of phases (reactants and hydrates). A model of pore size distribution has also been proposed. This model allows us to obtain the capillary pressure curve at early-age, which is necessary for the modeling of moisture transport.

Then, a complete modeling of water transfers was presented. It has shown that the assumption of constant gas pressure leads to an overestimation of mass loss for weakly permeable materials. However, for the case of CAC, this hypothesis can be retained to simplify the coupling with the kinetic model of hydration.

Finally, a modeling of the coupling between hydration and desiccation has been developed. The originality of this model concerns the integration of the isothermal curve resulting from the pore size distribution model in the modeling of water transfers via a Matlab function. The model was able to reproduce the kinetics of mass loss of a sample of ettringite binder subjected to early drying. The role of temperature was also elucidated. In addition, the model predicted an early stop of hydration on the drying surface after 10 hours of hydration. The effect of desiccation reaches a depth of 5 mm on a sample with a thickness of 3 cm.

**Keywords:** Calcium aluminate cements, self-leveling flooring compound, ettringite binder, cement rich in mayenite, early-age, hydration, modeling, coupling.

---

# Table des matières

Remerciements .....	i
Résumé .....	iii
Abstract .....	iv
Table des matières .....	v
Table des figures .....	ix
Liste des tableaux .....	xiv
Glossaire .....	xv
Nomenclature .....	xvi
Introduction générale.....	i
Chapitre 1 : Étude bibliographique .....	3
1.1    Ciments d'aluminates de calcium .....	3
1.1.1    Avantages et limitations .....	3
1.1.2    Domaines d'application.....	4
1.1.3    Fabrication et composition des ciments d'aluminates de calcium .....	5
1.1.4    L'hydratation du CAC et la conversion des hydrates.....	5
1.2    L'hydratation du système Ciment d'aluminate de calcium – Sulfate de calcium.....	7
1.2.1    Les réactions d'hydratation .....	7
1.2.2    Influence de la nature du sulfate de calcium .....	8
1.2.3    Influence de la proportion CAC - CSH <sub>x</sub> .....	10
1.3    Évolution de la microstructure au cours de l'hydratation .....	12
1.3.1    Degré d'hydratation.....	12
1.3.2    Retrait chimique .....	13
1.3.3    Évolution de la porosité.....	16
1.3.4    L'eau dans la pâte de ciment .....	17
1.3.5    Auto-dessiccation et retrait d'auto-dessiccation.....	19
1.4    Modélisation de l'hydratation .....	23
1.4.1    Modèles décrivant la cinétique de l'hydratation .....	23
1.4.2    Modèles décrivant le développement de la microstructure .....	24
1.4.3    Modèles décrivant l'interaction entre la cinétique de l'hydratation et le développement de la microstructure .....	25

1.4.4	Modèles thermodynamiques.....	27
1.4.5	Modèle cinétique en système dilué.....	28
1.5	Modélisation des transferts hydriques en milieux poreux.....	38
1.5.1	Mécanismes des transferts hydriques .....	38
1.5.2	État de l’art sur les modèles de transferts hydriques .....	40
1.5.3	Modèle complet de séchage en isotherme .....	41
1.6	Couplages entre l’hydratation et le séchage.....	52
1.7	Conclusion .....	56
Chapitre 2 : Application du modèle cinétique en milieu poreux et du modèle de séchage en isotherme .....		57
2.1	Application du modèle cinétique en milieux poreux à l’étude de l’hydratation d’une pâte pure ettringitique .....	57
2.1.1	Modèle cinétique en milieu poreux .....	57
2.1.2	Modèle de distribution poreuse .....	60
2.1.3	Expérimentation .....	67
2.1.4	Étude de l’hydratation d’un système Ciment Alumineux – Sulfate de calcium en endogène.....	70
2.1.5	Diffusion des ions dans un milieu poreux .....	83
2.2	Application du modèle de séchage isotherme.....	85
2.2.1	Essai de séchage isotherme sur un matériau déjà mûré.....	85
2.2.2	Implémentation du modèle dans COMSOL Multyphysics .....	85
2.2.3	Configuration du modèle de séchage isotherme.....	86
2.2.4	Résultat du modèle complet de séchage en isotherme .....	89
2.3	Conclusion .....	96
Chapitre 3 : Modélisation des couplages entre l’hydratation et le séchage.....		97
3.1	Protocole expérimental .....	97
3.2	Modèle isotherme de séchage – hydratation couplé .....	99
3.2.1	Système d’équations du modèle isotherme de couplage séchage –hydratation ....	100
3.2.2	Implémentation dans COMSOL.....	103
3.2.3	Configuration du modèle « séchage jeune âge isotherme » .....	105
3.2.4	Résultats du modèle « séchage jeune âge isotherme » .....	107
3.3	Modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé .....	107
3.3.1	Effet de la température .....	107
3.3.2	Système d’équations du modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé	108

---

3.3.3	Implémentation dans COMSOL.....	111
3.3.4	Configuration du modèle « séchage jeune âge ».....	113
3.3.5	Résultats du modèle « séchage jeune âge ».....	114
3.4	Conclusion .....	130
Conclusions générales et Perspectives .....		131
Références bibliographiques .....		133
Annexes .....		141
Annexe 1	Base de données CEMDATA 14.....	142
Annexe 2	Densité et Masse molaire des espèces .....	145
Annexe 3	Valeurs de <b><i>k</i></b> et <b><i>Ksp</i></b> .....	146
Annexe 4	Modèle de la distribution poreuse dans Matlab .....	147
Annexe 5	Calcul de l'enthalpie des réactions .....	149
Annexe 6	Changement de variable dans COMSOL .....	152



---

# Table des figures

<b>Figure 1.1</b> : Exemples de l'application des ciments alumineux .....	4
<b>Figure 1.2</b> : Étude de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique contenant 88 % de CAC et 12 % d'hémihydrate : Évolution des phases (a) et de la solution poreuse (b) en fonction du temps (Bizzozero, 2014).....	8
<b>Figure 1.3</b> : Évolution des phases et du flux de chaleur pendant l'hydratation d'une pâte pure ettringitique (35 % CAC – 15 % C SH <sub>x</sub> - 50% filler inerte): (a) Système avec du plâtre ; (b) Système avec de l'anhydrite (adapté de (Stabler et al., 2014)).....	9
<b>Figure 1.4</b> : Concentration des ions dans la solution des mélanges du CAC avec de l'hémihydrate ou de l'anhydrite après 5 minutes et 30 minutes de l'hydratation (Berger et al., 2014) .....	10
<b>Figure 1.5</b> : Évolution du flux de chaleur dégagé dans des pâtes pures ettringitiques contenant du plâtre avec des ratios CAC/ CSH <sub>x</sub> différents (Bizzozero, 2014).....	10
<b>Figure 1.6</b> : Évolution des phases dans des pâtes pures ettringitiques (Bizzozero, 2014) : (a) 88 % CAC + 12 % Hémihydrate (80CA- 20HH) et (b) 70 % CAC + 30 % Hémihydrate (55CA– 45HH) .....	11
<b>Figure 1.7</b> : Volume des hydrates formés obtenus via la modélisation de l'hydratation des pâtes ettringitiques (E/S=0.7) : (a) 50% CAC + 50 % Anhydrite et (b) 70 % CAC + 30 % Anhydrite (Le Saoût et al., 2017).....	12
<b>Figure 1.8</b> : Représentation schématique du retrait chimique : 1) hydratation non complète , 2) hydratation complète (Mitani, 2003).....	13
<b>Figure 1.9</b> : Méthodes de mesure du retrait chimique (Bouasker et al., 2008).....	14
<b>Figure 1.10</b> : Différence entre le retrait chimique et le retrait endogène dans des pâtes de ciment (Bouasker, 2007), cité dans (Briffaut, 2010).....	16
<b>Figure 1.11</b> : Schéma d'un capillaire non saturé (Le Bihan, 2010) .....	20
<b>Figure 1.12</b> : Schéma du retrait de dessiccation par variation de pression capillaire (Brue, 2009).....	21
<b>Figure 1.13</b> : Schématisation du phénomène de tension de surface (Bresson, 2006).....	22
<b>Figure 1.14</b> : Représentation schématique de la pression de disjonction dans une zone d'adsorption empêchée (Benboudjema, 2002) .....	22
<b>Figure 1.15</b> : Représentation de la microstructure obtenue via le modèle de Jennings et Johnson (Jennings & Johnson, 1986) .....	25
<b>Figure 1.16</b> : Représentation schématique de l'hydratation dans le modèle HYMOSTRUC (tiré de (Thomas et al., 2011)) .....	26
<b>Figure 1.17</b> : Développement de la microstructure à différent degré d'hydratation $\alpha$ (Sun et al., 2004).....	27
<b>Figure 1.18</b> : Représentation schématique de l'hypothèse de dissolution des réactifs .....	32

<b>Figure 1.19</b> : (a) La distribution du nombre de particules des solides précipités en fonction de $b$ et (b) le nombre cumulé des particules (Georgin & Prud'homme, 2015).....	34
<b>Figure 1.20</b> : Comparaison de l'expérimentation et du modèle sur le suivi de la conductivité (a) et du pH (b) (Georgin & Prud'homme, 2015) .....	37
<b>Figure 1.21</b> : Prédiction du modèle cinétique sur la dissolution des phases anhydres (a) et la précipitation des phases hydratées (b).....	38
<b>Figure 1.22</b> : Représentation de différents processus de diffusion (tiré de (Zhang, 2014)) .....	40
<b>Figure 1.23</b> : Courbes de pression capillaire en fonction du degré de saturation pour différents pâtes de ciment et bétons (Baroghel-Bouny, Mainguy, Lassabatere, & Coussy, 1999).....	44
<b>Figure 1.24</b> : Perméabilités relatives des phases en fonction du degré de saturation .....	47
<b>Figure 1.25</b> : Perméabilité relative au gaz $kr_{gSl}$ en fonction du degré de saturation selon différentes approches (tiré de (Baroghel-Bouny, 2007)).....	48
<b>Figure 1.26</b> : Coefficient de diffusion à l'hydrogène de deux pâtes de ciment CEM I en fonction du taux de saturation (tiré de (Sercombe et al., 2007)) .....	49
<b>Figure 1.27</b> : Évolution du degré d'hydratation(a) et du gradient du degré d'hydratation (b) en fonction de la distance à la face soumise au séchage (Khelidj et al., 1998).....	53
<b>Figure 1.28</b> : Cartographie du degré d'hydratation à 28 jours, dans des éprouvettes de mortier soumises à la dessiccation à 1, 2, 3 et 7 jours (Monge, 2007).....	54
<b>Figure 2.1</b> : Schéma d'évolution de la microstructure.....	59
<b>Figure 2.2</b> : Évolution de la distribution poreuse d'une pâte pure ettringitique en fonction du temps d'hydratation .....	61
<b>Figure 2.3</b> : Distribution poreuse initiale du modèle .....	62
<b>Figure 2.4</b> : Distribution des hydrates formés dans le réseau poreux.....	63
<b>Figure 2.5</b> : Courbe typique du volume de pore cumulé .....	64
<b>Figure 2.6</b> : Courbes isotherme en fonction de l'avancement de l'hydratation obtenues via le modèle de distribution poreuse .....	66
<b>Figure 2.7</b> : Évolution de la pression capillaire en fonction du degré de saturation obtenue pour (a) liant ettringitique et (b) ciment Portland .....	66
<b>Figure 2.8</b> : Évolution de la porosité totale, du pourcentage d'eau liée et du degré de saturation obtenue via le modèle cinétique en milieu poreux .....	71
<b>Figure 2.9</b> : Évolution du coefficient KS en fonction de $\phi$ et $Sl$ .....	72
<b>Figure 2.10</b> : Évolution du degré de saturation et de la quantité d'eau liée obtenue via le modèle cinétique avec KS.....	72
<b>Figure 2.11</b> : Comparaison des résultats obtenus via le modèle cinétique et l'expérimentation : a) Porosité totale et b) Retrait chimique .....	73
<b>Figure 2.12</b> : Distributions poreuses en fonction du temps obtenues via : a) expérimentation et b) modélisation .....	74



<b>Figure 2.13</b> : Évolution des phases obtenue via le modèle cinétique avec KS : (a) réactifs et (b) hydrates .....	75
<b>Figure 2.14</b> : Évolution de la concentration des ions (a) et de l'indice de saturation (b) obtenue via le modèle cinétique.....	76
<b>Figure 2.15</b> : Évolution de la concentration des ions (a) et de l'indice de saturation (b) obtenue via le modèle cinétique, zoom sur la première heure .....	76
<b>Figure 2.16</b> : Évolution du coefficient KS en fonction du temps .....	77
<b>Figure 2.17</b> : Évolution de la force ionique en fonction du temps .....	78
<b>Figure 2.18</b> : Évolution des phases (réactifs, hydrates et eau libre) en masse (a) et en volume (b) obtenue via le modèle cinétique avec KS.....	78
<b>Figure 2.19</b> : Évolution du degré de saturation (a) et du coefficient KS (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates ».....	79
<b>Figure 2.20</b> : Évolution de la quantité d'eau liée (a) et de la porosité totale (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates » .....	80
<b>Figure 2.21</b> : Évolution des quantités de réactifs (a) et d'hydrates (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates ».....	80
<b>Figure 2.22</b> : Évolution des quantités d'hydrates (a) et de la concentration des ions (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates ».....	81
<b>Figure 2.23</b> : Évolution de l'indice de saturation du plâtre (a) et du gypse (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates » .....	82
<b>Figure 2.24</b> : Évolution de la masse des phases (réactifs, hydrates, eau libre) obtenue via les deux modèles : (a) « KS réactifs » et (b) « KS réactifs + hydrates » .....	82
<b>Figure 2.25</b> : Évolution du volume des phases obtenu via les deux modèles : (a) « KS réactifs » et (b) « KS réactifs + hydrates ».....	83
<b>Figure 2.26</b> : Comparaison de la perte de masse obtenue par le modèle complet de séchage en isotherme et l'expérimentation de (Baroghel-Bouny et al., 1999).....	89
<b>Figure 2.27</b> : Comparaison de la perte de masse absolue obtenue par deux manières de calcul... 90	90
<b>Figure 2.28</b> : Représentation schématique de deux mécanismes de transport d'humidité (tiré de (Mainguy et al., 2001)).....	90
<b>Figure 2.29</b> : Contribution des modes de transferts d'humidité à la perte de masse .....	91
<b>Figure 2.30</b> : Pression totale de gaz en fonction de la hauteur et pour différentes échéances.....	91
<b>Figure 2.31</b> : Comparaison de la perte de masse obtenue par le modèle simplifié et l'expérimentation .....	93
<b>Figure 2.32</b> : Évolution du coefficient de diffusion hydraulique au milieu de l'échantillon .....	94
<b>Figure 2.33</b> : Comparaison de la perte de masse obtenue par le modèle avec ou sans l'hypothèse de pression de gaz constante pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque.....	95

<b>Figure 2.34</b> : La différence de perte de masse à $t = 24$ h obtenue par le modèle avec ou sans l'hypothèse de pression de gaz constante pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque ...	96
<b>Figure 3.1</b> : L'échantillon de l'essai du suivi de la perte de masse sur une pâte pure ettringitique .....	98
<b>Figure 3.2</b> : La perte de masse relative et sa cinétique observées par l'expérimentation.....	98
<b>Figure 3.3</b> : La perte de masse d'une chape autonivelante constituée de ciment sulfo-alumineux (Le-Bihan et al., 2012) .....	99
<b>Figure 3.4</b> : Schéma de l'interaction COMSOL - Matlab .....	105
<b>Figure 3.5</b> : Comparaison des pertes de masse obtenues par l'expérimentation et par le modèle « séchage jeune âge isotherme » .....	107
<b>Figure 3.6</b> : Comparaison de la perte de masse obtenue par l'expérimentation et par le modèle « séchage jeune âge ».....	114
<b>Figure 3.7</b> : Évolution des flux massiques de l'eau à la surface soumise au séchage (a) et leur contribution au flux total (b) .....	115
<b>Figure 3.8</b> : Évolution de la quantité d'eau liée dans les deux cas : « endogène » et « séchage jeune âge » (a) et profil de masse d'eau liée dans le cas « séchage jeune âge » (b) .....	116
<b>Figure 3.9</b> : Cinétique de variation de la teneur en eau à différents endroits dans les deux cas : « endogène » et « séchage jeune âge » (a) et profil de variation de teneur en eau dans le cas « séchage jeune âge » (b) .....	117
<b>Figure 3.10</b> : Évolution de la dissolution des réactifs et de la précipitation des hydrates en fonction du temps dans le cas du modèle « endogène » : a) réactifs et b) hydrates .....	118
<b>Figure 3.11</b> : Évolution de la masse des réactifs (a) et des hydrates (b) au centre de l'échantillon dans les deux cas : « endogène » et « séchage jeune âge » .....	119
<b>Figure 3.12</b> : Profil de la dissolution des réactifs après différentes échéances de dessiccation obtenu par le modèle « séchage jeune âge » : a) mayénite et b) plâtre .....	120
<b>Figure 3.13</b> : Profil de la précipitation des hydrates après différentes échéances de dessiccation obtenu par le modèle « séchage jeune âge » : a) AFt et b) AFm.....	121
<b>Figure 3.14</b> : Profil de la porosité totale à différentes échéances (a) et l'évolution de la porosité à différents endroits dans l'échantillon (b) obtenues par le modèle « séchage jeune âge ».....	121
<b>Figure 3.15</b> : Distribution de la température dans le cas du modèle « séchage jeune âge ».....	122
<b>Figure 3.16</b> : Influence de la température à la cinétique de la perte de masse .....	123
<b>Figure 3.17</b> : Flux massiques de l'eau à la surface dans les deux configurations : « séchage jeune âge isotherme » et « séchage jeune âge ».....	123
<b>Figure 3.18</b> : Contribution des gradients de l'humidité et de la température à l'évolution des flux massiques obtenus par le modèle « séchage jeune âge ».....	124
<b>Figure 3.19</b> : Évolution de la quantité d'eau liée (a) et de la quantité d'eau évaporée (b) globale dans les deux cas : « séchage jeune âge » et « séchage jeune âge isotherme ».....	125

---

<b>Figure 3.20</b> : Répartition de la quantité d'eau globale : (a) modèle « séchage jeune âge » et (b) modèle « séchage jeune âge isotherme ».....	125
<b>Figure 3.21</b> : Influence du coefficient KS sur les quantités d'eau dans la structure : (a) eau liée et (b) eau libre .....	127
<b>Figure 3.22</b> : Influence du coefficient KS à la cinétique de la perte de masse.....	127
<b>Figure 3.23</b> : Répartition de la quantité d'eau : (a) modèle « séchage jeune âge » et (b) modèle « séchage jeune âge sans KS » .....	128
<b>Figure 3.24</b> : Évolution des quantités de réactifs au centre de l'échantillon : (a) mayénite et (b) plâtre.....	129
<b>Figure 3.25</b> : Évolution des quantités d'hydrates au centre de l'échantillon : (a) gypse et (b) AFt .....	129

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Les réactions d'hydratation du CAC en fonction de la température .....	6
<b>Tableau 1.2</b> : Classification des pores de la pâte de ciment (Bresson, 2006) .....	17
<b>Tableau 1.3</b> : Les réactions de dissolution - précipitation.....	28
<b>Tableau 1.4</b> : La conductivité ionique molaire de quelques ions .....	36
<b>Tableau 1.5</b> : Paramètres de la fonction $pc(Sl)$ pour différents types de béton (Mainguy, 1999)	45
<b>Tableau 1.6</b> : Récapitulatif du système d'équations du modèle complet de séchage en isotherme	49
<b>Tableau 1.7</b> : Système d'équations du modèle complet de séchage en isotherme .....	52
<b>Tableau 2.1</b> : Valeurs des paramètres pour la distribution poreuse initiale du modèle.....	61
<b>Tableau 2.2</b> : Composition des phases du ciment riche en $C_{12}A_7$ .....	67
<b>Tableau 2.3</b> : Position des pics de déshydratation des phases (Bizzozero, 2014).....	68
<b>Tableau 2.4</b> : Coefficient de diffusion des différents ions dans l'eau libre (Samson, Marchand, & Snyder, 2003) .....	84
<b>Tableau 2.5</b> : Conditions initiales du modèle de séchage en isotherme .....	86
<b>Tableau 2.6</b> : Paramètres utilisés pour le modèle de séchage isotherme.....	87
<b>Tableau 3.1</b> : Système d'équations du modèle isotherme de séchage – hydratation couplé .....	102
<b>Tableau 3.2</b> : Fonction $S_I(h)$ écrit dans Matlab .....	104
<b>Tableau 3.3</b> : Conditions initiales du modèle « séchage jeune âge isotherme » .....	105
<b>Tableau 3.4</b> : Valeurs des paramètres du modèle « séchage jeune âge isotherme » .....	107
<b>Tableau 3.5</b> : Enthalpie des réactions de dissolution - précipitation .....	110
<b>Tableau 3.6</b> : Système d'équations du modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé	111
<b>Tableau 3.7</b> : Valeurs des paramètres ajoutées pour le modèle « séchage jeune âge ».....	113
<b>Tableau 3.8</b> : Répartition de l'eau à différentes échéances dans les deux cas : « séchage jeune âge » et « séchage jeune âge isotherme » .....	126
<b>Tableau 3.9</b> : Répartition de l'eau à différentes échéances dans les deux cas : « séchage jeune âge » et « séchage jeune âge sans KS » .....	128
<b>Tableau Annexe 1</b> : Densité et Masse molaire des espèces .....	145
<b>Tableau Annexe 2</b> : Valeur de $k$ et $K_{sp}$ .....	146
<b>Tableau Annexe 3</b> : Enthalpie molaire de formation des phases .....	149

---

# Glossaire

## Notation cimentaire

C	CaO		$\bar{S}$ ; \$	SO <sub>3</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H		H <sub>2</sub> O
S	SiO <sub>2</sub>			
CAC	Ciment d'aluminate de calcium	CA	Aluminate de monocalcium (monocalcium aluminate)	
OPC	Ciment Portland ordinaire	CA <sub>2</sub>	Dialuminate de monocalcium	
C $\bar{S}$ H <sub>x</sub>	Sulfate de calcium	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Mayénite	
C $\bar{S}$	Anhydrite	AFt	Ettringite C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	
C $\bar{S}$ H <sub>0.5</sub>	Plâtre	AFm	Monosulfoaluminate de calcium C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	Gypse	AH <sub>3</sub>	Gibbsite	
		C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	Calcium hydroxyaluminate	
ATD	Analyse thermique différentielle			
ATG	Analyse thermogravimétrique			
MIP	Porosimétrie à intrusion de mercure			

---

# Nomenclature

## NOTATIONS LATINES

$a_i$	-	Activité chimique de l'espèce $i$
$C_i^*$	mol/l	Concentration de l'espèce $i$ dans la solution poreuse
$C_i$	mol/m <sup>3</sup>	Concentration de l'ion $i$ dans un volume d'eau libre
$C_{p,l}$	J/(kg.K)	Chaleur spécifique de l'eau liquide
$C_{p,v}$	J/(kg.K)	Chaleur spécifique de la vapeur d'eau
$C_{p,a}$	J/(kg.K)	Chaleur spécifique de l'air sec
$C_{p,s}$	J/(kg.K)	Chaleur spécifique de la phase solide
$D$	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion des constituants gazeux
$D_{ions}$	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion des ions
$D_{va}$	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion hors milieu poreux
$E$	kg/(m.s.Pa)	Coefficient d'émissivité
$H_{eq}$	W/(m <sup>2</sup> .K)	Coefficient de transfert thermique équivalent
$h$	-	Humidité relative
$I$	mol/l	Force ionique
$IAP_j$	-	Produit d'Activité des Ions de la réaction $j$
$Ksp_j$	-	Constante d'équilibre/produit de solubilité de réaction $j$
$k_j$	mol/(J.s.nm <sup>2</sup> )	Coefficient surfacique de réaction $j$
$k_{rl}$	-	Perméabilité relative à l'eau liquide
$k_{rg}$	-	Perméabilité relative au gaz
$L_{vap}$	J/kg	Enthalpie de vaporisation par unité de masse
$M_v$	kg/mol	Masse molaire de la vapeur
$M_a$	kg/mol	Masse molaire de l'air sec
$\dot{m}_{lv}$	kg/(m <sup>3</sup> .s)	Taux d'évaporation
$n_i$	mol/m <sup>3</sup>	Quantité de l'espèce $i$ dans le volume unitaire d'un VER

---

$p_a$	Pa	Pression d'air sec
$p_{atm}$	Pa	Pression atmosphérique
$p_c$	Pa	Pression capillaire
$p_g$	Pa	Pression de gaz
$p_l$	Pa	Pression d'eau liquide
$p_v$	Pa	Pression de vapeur
$p_{vs}$	Pa	Pression de vapeur saturante
$R$	J/(mol.K)	Constante de gaz parfait
$R_j$		Taux d'avancement de la réaction $j$
$r_p$	nm	Rayon de pore
$S_l$	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Degré de saturation
$x_D$	-	Paramètre de matériau pour déterminer le coefficient $D$
$T$	K	Température
$V_{eau\_libre}$	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Volume d'eau libre dans 1 m <sup>3</sup> de matériaux
$w_l$	kg/(m <sup>2</sup> .s)	Flux massique d'eau liquide
$w_v$	kg/(m <sup>2</sup> .s)	Flux massique d'eau vapeur

## NOTATIONS GRECQUES

$\gamma_i$	-	Coefficient d'activité de l'espèce $i$
$\gamma_{lv}$	N/m	Tension de surface de l'eau liquide – vapeur
$\eta_l$	Pa.s	Viscosité dynamique associée à l'eau liquide
$\eta_g$	Pa.s	Viscosité dynamique associée à la phase gazeuse
$\theta$	°	Angle de mouillage
$\nu_i$	-	Coefficient stœchiométrique associé à l'espèce $i$
$\kappa$	m <sup>2</sup>	Perméabilité intrinsèque
$\lambda$	W/(m.K)	Conductivité thermique
$\xi$	-	Degré d'hydratation

---

$\rho_l$	$\text{kg/m}^3$	Masse volumique de l'eau
$\rho_v$	$\text{kg/m}^3$	Masse volumique de la vapeur d'eau
$\phi$	$\text{m}^3/\text{m}^3$	Porosité totale
$\phi_1$	$\text{m}^3/\text{m}^3$	Teneur en eau volumique



---

# Introduction générale

Les ciments d'aluminat de calcium (CAC), aussi connus sous le nom de ciments à haute teneur en alumine ou ciments alumineux, sont une gamme de ciment dont les principaux constituants sont les aluminates de calcium.

Une des applications des CAC est la fabrication des chapes autonivelantes. Ces dernières sont appliquées en couches minces (inférieures à 1 cm) et ont pour but de niveler les sols avant la pose d'un revêtement de finition tels qu'un parquet ou un revêtement plastique. Leur application exige les propriétés primordiales suivantes : auto-nivelant, une prise rapide, une surface lisse et bien résistante (*Kighelman, 2007*). Afin d'assurer la prise rapide, ces chapes sont normalement constituées de CAC et de sulfate de calcium. Le liant résultant du mélange de ces deux constituants est appelé le liant ettringitique. Ce nom vient du fait que l'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) est le principal hydrate formé au cours de l'hydratation des liants ettringitiques.

Les chapes autonivelantes figurent parmi les systèmes les plus complexes dans le domaine des matériaux cimentaires. Le développement de leur hydratation au jeune âge (pendant les premières 24 heures) est pourtant très peu connu. De plus, ces produits subissent, dès le jeune âge, de fortes variations des conditions climatiques. Par conséquent, des gradients thermiques et hydriques peuvent apparaître et provoquer des transferts de matière au sein d'un matériau qui est encore en cours de développement.

En général, la phase principale des CAC est l'aluminat de monocalcium (CA). Depuis peu, un nouveau ciment alumineux riche en mayénite ( $C_{12}A_7$ ), est commercialisé par la société Kerneos. Ce ciment est conçu pour augmenter la quantité d'ettringite formée par rapport à d'autres ciments alumineux standards. Cette augmentation peut apporter quelques avantages à l'application des chapes autonivelantes comme un séchage et un durcissement rapides ainsi qu'une possibilité de contrôle des variations dimensionnelles (*Touzo & Andreani, 2014*). Pourtant, très peu de recherches portent sur l'hydratation au jeune âge des liants formés à partir de ce nouveau ciment.

Dans ce cadre, le travail de cette thèse porte sur l'étude de l'interaction entre le séchage naturel et l'hydratation dans le cas d'une pâte pure ettringitique dont le liant est composé de ciment riche en  $C_{12}A_7$  et de plâtre.

Ce travail de thèse se divise en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique concernant plusieurs aspects : les propriétés et l'hydratation des CAC et du système de liant ettringitique ; les modèles de l'hydratation ; les travaux de modélisation des transferts hydriques au sein des milieux poreux ; les couplages entre l'hydratation et le séchage.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons tout d'abord l'évolution du modèle d'hydratation choisi dans la configuration du milieu poreux. Ensuite, un modèle de la distribution des rayons des pores des matériaux au jeune âge sera proposé. Pour valider ces modèles, la comparaison avec l'expérimentation sera effectuée. Il s'agit d'un suivi d'hydratation d'une pâte pure ettringitique en condition endogène. Les méthodes expérimentales sont l'essai de porosité au mercure pour mesurer la porosité totale et la distribution poreuse, la pesée par gravimétrie pour suivre l'évolution du retrait chimique, et l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD – ATG) pour déterminer la quantité d'eau liée. Enfin, une discussion sur les résultats du modèle de

---

séchage isotherme sera proposée. Nous verrons que l'hypothèse d'une pression de gaz constante peut être retenue pour considérer les couplages entre l'hydratation et le séchage.

Le troisième chapitre portera sur la modélisation des couplages séchage – hydratation. Dans cette modélisation, la prise en compte de l'effet de la température sera effectuée par l'extension du modèle de séchage - hydratation couplé aux configurations non isotherme. Le modèle sera ensuite confronté à des résultats expérimentaux afin de valider sa pertinence. Enfin, les résultats du modèle seront exploités dans le but d'étudier l'interaction entre l'hydratation et le séchage au jeune âge.

Le manuscrit se terminera par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus, et présentant les perspectives de recherche que ce travail de thèse a permis, du moins en partie, de soulever.

# Chapitre 1 : Étude bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous commencerons par une revue bibliographique sur les ciments d'aluminates de calcium (CAC). Les avantages qui distinguent ce type de ciment au ciment Portland ordinaire (OPC), ainsi que son domaine d'utilisation, seront évoqués. Ensuite, le système ciment d'aluminate de calcium – sulfate de calcium, appelé liant ettringitique, sera étudié. L'hydratation de ce système se réalise différemment de celui du CAC seul et dépend fortement de la nature du sulfate de calcium et de sa quantité par rapport au CAC. Au fur et à mesure que les réactions d'hydratation auront lieu, les variations volumiques du matériau seront identifiées et analysées.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons des modèles permettant de décrire le processus d'hydratation. Nous verrons également qu'un modèle de type thermodynamique sera nécessaire afin de répondre à la demande de suivi de l'évolution des phases anhydres et hydratées au cours de l'hydratation d'un liant ettringitique.

Ensuite, nous aborderons la modélisation des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires. Cette dernière est nécessaire pour les études de durabilité des structures. De plus, dans le cadre de l'étude des couplages entre l'hydratation et le séchage, il est indispensable de mettre à la disposition un modèle décrivant les transferts d'humidité au sein du matériau en cours de maturation.

Les conclusions finales de cette étude bibliographique dégageront les objectifs ainsi que les démarches de notre travail.

## 1.1 Ciments d'aluminates de calcium

### 1.1.1 Avantages et limitations

Les ciments d'aluminates de calcium, appelés aussi les ciments alumineux, sont caractérisés par leur quantité importante d'alumine (32 – 45 %  $Al_2O_3$ ) en comparaison des ciments Portland ordinaires (1 – 12 %  $Al_2O_3$ ) (*Ideker, 2008*). Développés dans les années 1900 par Jules Bied dans les laboratoires de la société J. & A. Pavin de Lafarge au Teil, en France, les CAC répondent tout d'abord à l'exigence d'un produit résistant à l'attaque du sulfate (*Scrivener & Capmas, 1998*). Après plusieurs d'années de recherche d'un procédé de fabrication satisfaisant à l'échelle industrielle, le premier ciment alumineux a été finalement mis sur le marché en 1918 sous le nom commercial de Ciment Fondu Lafarge. Une des premières utilisations documentées de ciment d'aluminate de calcium est celle de la compagnie des Chemins de fer Paris-Lyon-Marseille (PLM) pour la reconstruction d'un tunnel ferroviaire traversant un massif d'anhydrite ( $CS$ ) (*Scrivener & Capmas, 1998*). Il a ensuite été mis à contribution pendant la Seconde Guerre mondiale pour les réparations de sites militaires.

Lorsqu'il est le seul liant dans les mortiers et les bétons, le ciment d'aluminate de calcium possède de nombreux avantages par rapport au ciment Portland ordinaire : le développement rapide de la résistance ; la durabilité face à une large gamme de conditions chimiques agressives ; le maintien de la résistance à des températures élevées. Un autre de ses points forts est la diminution de l'émission de gaz à effet de serre par rapport à la fabrication des OPC (*Juenger, Winnefeld, Provis, & Ideker, 2011*).

Les ciments alumineux sont aussi souvent utilisés en combinaison avec d'autres minéraux et adjuvants, y compris du ciment Portland et du sulfate de calcium ( $C\bar{S}H_x$ ). Dans un tel système, les CAC contribuent à une large gamme de propriétés, par exemple une hydratation, une prise et un séchage rapides, un contrôle d'expansion ainsi qu'une compensation du retrait (*Berger, Fryda, Niepmann, Tourlakis, & Bordet, 2014; Scrivener & Capmas, 1998*).

Malgré le fait que les ciments alumineux ont été développés il y a plus de 100 ans et qu'ils possèdent plusieurs caractéristiques avantageuses, leur utilisation est limitée à cause de deux barrières principales. En premier lieu, le prix élevé des ciments alumineux est dû à la présence de bauxite, la source principale d'aluminium pour la fabrication des CAC. En second lieu, un phénomène appelé «conversion» se produit pendant l'hydratation des CAC, à travers lequel les hydrates métastables au vu de la thermodynamique sont convertis en hydrates stables. Comme les masses volumiques des hydrates sont différentes, cette transformation provoque l'augmentation de la porosité totale qui est à l'origine de la perte de résistance (*Pöllmann, 2012; Scrivener & Capmas, 1998*). Par conséquent, l'utilisation des ciments alumineux dans les mortiers et les bétons nécessite des précautions particulières. Selon la norme européenne EN 14647 ("*Standard EN 14647:2005. Calcium aluminate cement - Composition, specifications and conformity criteria,*"), la conception ne doit tenir compte que de la résistance obtenue après la conversion.

### 1.1.2 Domaines d'application

Bien que la quantité commercialisée de ciments alumineux soit faible en comparaison de celle de ciments Portland ordinaires, leurs propriétés uniques permettent aux CAC d'être le choix préférentiel pour des applications spéciales pour lesquelles la performance des ciments Portland est insuffisante. L'application la plus répandue des ciments alumineux est dans le domaine des mortiers ou des bétons réfractaires (barbecues, cheminées, foyers, etc.). De plus, un grand domaine dans lequel les CAC sont utilisés est l'industrie de la chimie de la construction. Les principales applications de cette dernière sont : les mortiers colles et les mortiers de jointoiment ; les systèmes de préparation des sols (qui comprennent notamment les enduits de lissage, les chapes autonivelantes et celles à séchage rapide) ; les mortiers de réparation.

Les autres domaines d'application, par exemple les réseaux d'assainissement, les tunnels et les mines, sont détaillés dans (*Scrivener & Capmas, 1998*). La *Figure 1.1* donne quelques exemples de l'application des ciments alumineux.



*Centre d'entraînement au feu*



*Chape autonivelante*



*Revêtement d'un tunnel*

**Figure 1.1** : Exemples de l'application des ciments alumineux

### 1.1.3 Fabrication et composition des ciments d'aluminates de calcium

Les ciments d'aluminates de calcium sont fabriqués principalement à partir de deux sources de matières premières : le calcaire et la bauxite. Bien que l'aluminium soit omniprésent dans la nature, la bauxite est la seule matière première convenable à une production commerciale. Concernant la fabrication, il existe deux procédés différents : l'un s'effectue par fusion dans des fours à réverbère pour les ciments à basse et moyenne teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et l'autre par frittage dans des fours rotatifs similaires à ceux utilisés pour la fabrication des ciments ordinaires (haute teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (*Muller, 2010*).

Tous les ciments d'aluminates de calcium contiennent le monocalcium aluminate (CA) comme la phase hydraulique principale. D'autres phases telles que le dialuminate de monocalcium ( $\text{CA}_2$ ) et la mayénite ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) participent également à l'hydratation des CAC. Récemment, un nouveau ciment composé majoritairement de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  a été commercialisé par la société Kerneos. Ce ciment a été conçu afin d'optimiser des propriétés nécessaires chez les chapes autonivelantes : un séchage et un durcissement rapides ainsi qu'une possibilité de contrôle des variations dimensionnelles (*Touzo & Andreani, 2014*).

### 1.1.4 L'hydratation du CAC et la conversion des hydrates

L'hydratation du ciment d'aluminate de calcium, comme pour tous les autres types de ciment, est contrôlée par un mécanisme de dissolution - précipitation (*Scrivener & Capmas, 1998*). Étant en contact avec l'eau, les phases anhydres se dissolvent progressivement et produisent des ions dans la solution. Or, ces phases sont plus solubles que les produits d'hydratation. Par conséquent, la solution devient sur-saturée par rapport à des hydrates et la précipitation de ces phases se produit. Ce phénomène diminue la concentration des ions en solution et permet donc un nouveau passage en solution des constituants anhydres.

Concernant les CAC, la dissolution des phases, comme le CA, conduit à la formation des ions de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ). Lorsque la sursaturation est atteinte, des ions de calcium et d'aluminium peuvent se combiner en différents ratios pour précipiter des hydrates différents en fonction du temps et de la température. Les hydrates principaux sont les  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  et l' $\text{AH}_3$ . La dernière phase, appelée l'hydroxyde d'aluminium, peut être sous forme de gel, microcristalline ou cristaux comme la gibbsite.

Au vu de la thermodynamique, l'hydratation doit conduire à l'assemblage des nouvelles phases ayant l'énergie la plus basse, celles considérées comme des phases stables. Pourtant, la formation des phases stables nécessite le réarrangement des ions (la nucléation), formation qui est parfois difficile à se produire immédiatement. Pour cette raison, des phases temporaires, appelées phases métastables, se forment. Leur énergie est intermédiaire entre celle des phases anhydres et des phases stables. Par conséquent, il existe une force motrice pour que ces phases métastables puissent se transformer en phases stables (*Scrivener, 2003*). Cette procédure est appelée la conversion des hydrates.

Les réactions possibles au cours de l'hydratation du CA sont présentées ci-dessous. Des réactions analogues peuvent aussi être écrites pour la phase  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (*Pöllmann, 2012; Scrivener, 2003*).

**Tableau 1.1** : Les réactions d'hydratation du CAC en fonction de la température

Température	Réaction	
T < 15 °C	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$	(1)
15 < T < 25 °C	$3CA + 21H \rightarrow CAH_{10} + C_2AH_8 + AH_3$	(2)
	$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$	(3)
	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$	(4)
T > 25 °C	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$	(5)
	$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$	(6)

Les équations (1), (2), (3), (5) représentent des réactions d'hydratation du CA, tandis que les équations (4) et (6) montrent la conversion des phases hydratées métastables ( $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$ ) à des phases hydratées stables ( $C_3AH_6$  et  $AH_3$ ). L'apparition de chaque réaction dépend de la température de conservation.

Pour des températures inférieures à 15 °C, la formation de  $CAH_{10}$  est prédominante (l'équation (1)). Comme la conversion ne se produit pas, cette phase reste pendant très longtemps même si elle est une phase métastable (*Pacewska & Nowacka, 2014*). Entre 15 °C et 25 °C, les deux phases, le  $CAH_{10}$  et le  $C_2AH_8$ , coexistent (les équations (1) et (2)). Pourtant, entre 25 °C et 50 °C, le  $CAH_{10}$  ne se forme plus. La conversion se produit également dans ces deux plages de température (les équations (4) et (6)). Il est important de souligner que si la conversion apparaît, des hydrates stables et métastables peuvent exister dans la même microstructure (*Ideker, 2008*).

Lorsque l'hydratation se réalise à des températures supérieures à 50 °C, le  $C_3AH_6$  se forme rapidement. Pourtant, il a été démontré que même à des températures très élevées (au-dessus de 90 °C), la formation de la phase stable  $C_3AH_6$  était toujours précédée par la formation du  $C_2AH_8$  (*Rashid, Barnes, & Turrillas, 1992*). Cependant, il est tout de même possible d'observer à plus long terme la formation directe du  $C_3AH_6$  depuis le CA, une fois que quelques cristaux de  $C_3AH_6$  sont formés (*Scrivener & Capmas, 1998*).

Comme nous l'avons exposé, la conversion conduit à la perte de résistance. Ce défaut peut être atténué par le remplacement d'une partie de CAC par le laitier de haut fourneau ou par la fumée de silice (*Colleparidi, Monosi, & Piccioli, 1995; Majumdar, Edmonds, & Singh, 1990a, 1990b*).

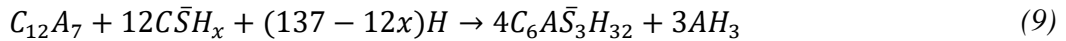
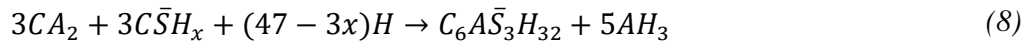
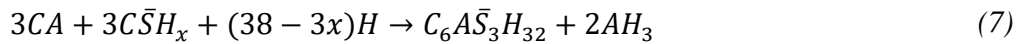
Concernant la mayénite, son ratio C/A plus élevé favorise la formation du  $C_2AH_8$ . Par conséquent, la quantité de  $CAH_{10}$  détectée lors de l'hydratation de cette phase est très limitée (*Scrivener & Capmas, 1998*). Cette observation est aussi confirmée par d'autres auteurs ayant étudié l'hydratation du CA et de la  $C_{12}A_7$  à différentes températures (*Edmonds & Majumdar, 1988a, 1988b*). De plus, l'hydratation de la mayénite étant très exothermique, la formation des hydrates stables se produit plus tôt (*Scrivener & Capmas, 1998*).

## 1.2 L'hydratation du système Ciment d'aluminate de calcium – Sulfate de calcium

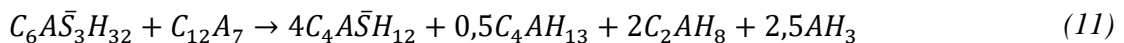
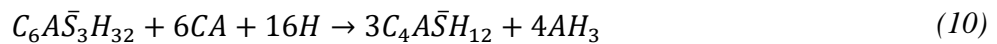
Comme nous l'avons évoqué, l'un des marchés principaux des ciments alumineux est la chimie de la construction. Les produits utilisés dans ce cadre nécessitent des propriétés comme une prise et un durcissement rapides, une capacité de séchage automatique et un contrôle de variation dimensionnelle (*Bizzozero, 2014*). Dans ces produits, le ciment d'aluminate de calcium est souvent mélangé avec du sulfate de calcium, du ciment Portland et des adjuvants. Le liant résultant de ce mélange est appelé le liant ettringitique. Ce nom vient du fait que l'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  ou AFt) est le principal hydrate formé. De plus, les hydrates susceptibles à la conversion ne sont plus présents. La formation d'un liant ettringitique est basée sur la réaction chimique entre le ciment d'aluminate de calcium et le sulfate de calcium. Le principal produit étant l'ettringite, d'autres hydrates peuvent potentiellement être précipités dans un tel système : diverses phases AFm (comme le monosulfoaluminate de calcium  $C_4A\bar{S}H_{12}$ , le calcium hydroxyaluminate  $C_4AH_{13}$ ), l'hydroxyde d'aluminium  $AH_3$  ou le gypse  $C\bar{S}H_2$ .

### 1.2.1 Les réactions d'hydratation

Le processus d'hydratation d'un système CAC- $C\bar{S}H_x$  se produit dès que les réactifs, ciment et sulfate de calcium, sont en contact avec l'eau. Ils réagissent pour former l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium amorphe (*Bizzozero & Scrivener, 2014; Georgin & Prud'homme, 2015*) :



Lorsque le sulfate de calcium dans le système est épuisé, l'ettringite va se dissoudre par la réaction avec le reste du CA et de la  $C_{12}A_7$  pour former du monosulfoaluminate de calcium, en raison d'une solubilité plus faible de l'AFm par rapport à l'AFt. Les réactions chimiques sont présentées ci-dessous (*Bizzozero & Scrivener, 2014*) :



En effet, la formation des hydrates dépend de la concentration des ions dans la solution, celle qui contrôle l'indice de saturation des phases. Par exemple, si la concentration des ions de calcium, de sulfate et d'aluminium est suffisamment grande, la solution est rapidement saturée par rapport à l'ettringite. Cette dernière peut se former dès les premières minutes de l'hydratation. En revanche, si la concentration de sulfate diminue, la réaction continue et l'ettringite formée précédemment va se transformer au monosulfoaluminate de calcium (*Berger et al., 2014*).

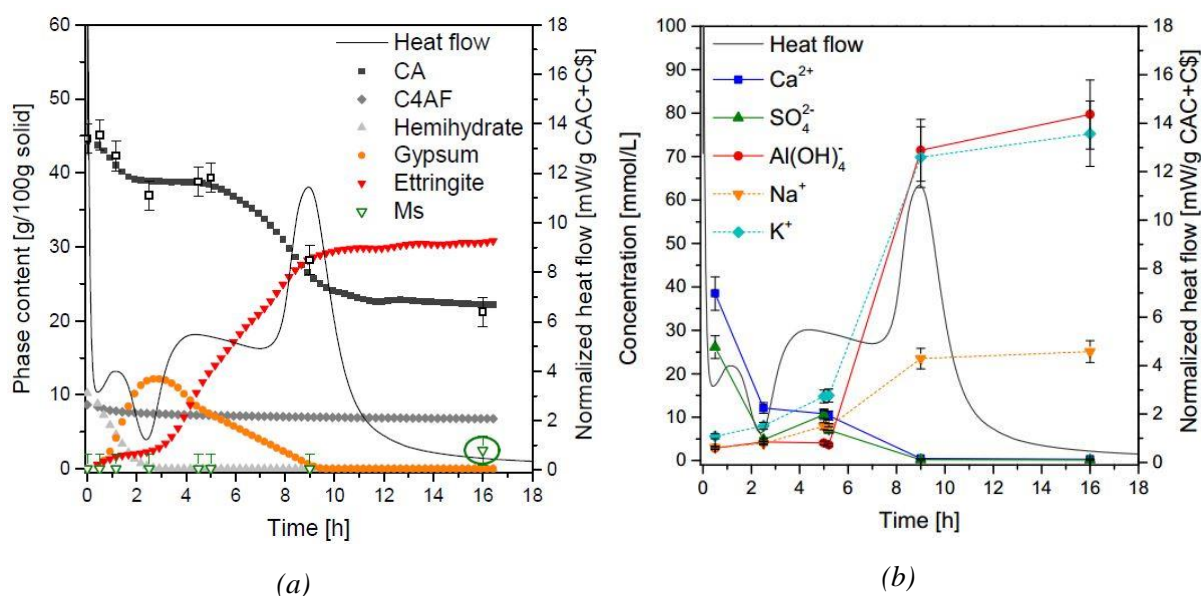
Par conséquent, la composition de la solution est le facteur primordial déterminant la nature des hydrates précipités. Cette composition est contrôlée par la vitesse de dissolution et la solubilité de

différents réactifs. En particulier, le sulfate de calcium peut avoir des comportements différents selon sa nature. En effet, il existe sous trois formes : l'anhydrite  $\text{C}\bar{\text{S}}$  ; l'hémihydrate ou plâtre  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$  ; le dihydrate ou gypse  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ . Pour ces raisons, l'hydratation du mélange  $\text{CAC}-\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$  dépend fortement de la nature du sulfate de calcium et de sa quantité par rapport au CAC (*Bayoux, Bonin, Marcdargent, & Verschaeve, 1990*).

## 1.2.2 Influence de la nature du sulfate de calcium

### 1.2.2.1 Utilisation du plâtre/gypse comme source du sulfate

Les liants  $\text{CAC} - \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$  et  $\text{CAC} - \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$  sont similaires car les procédures de dissolution du plâtre et de précipitation du gypse sont très rapides (*Bayoux et al., 1990*). Dans ce cas, comme la vitesse de dissolution du plâtre/gypse est plus rapide que celle du CAC, la solution est riche en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  mais déficiente en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  pendant les premières heures (*Bayoux et al., 1990; Kighelman, 2007; Lamberet, 2005*). Cette observation est confirmée par l'étude de *Bizzozero (2014)* sur l'hydratation au jeune âge des pâtes pures ettringitiques avec le plâtre comme la source du sulfate de calcium. L'évolution des phases et l'analyse de la solution poreuse sont présentées sur la *Figure 1.2*.



**Figure 1.2** : Étude de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique contenant 88 % de CAC et 12 % d'hémihydrate : Évolution des phases (a) et de la solution poreuse (b) en fonction du temps (*Bizzozero, 2014*)

Selon plusieurs auteurs (*Bayoux et al., 1990; Berger et al., 2014; Stabler et al., 2014*), une grande disponibilité du sulfate dans les mélanges contenant du plâtre/gypse favorise la formation de l'ettringite. Au cours de la précipitation de cette dernière, la présence de l'AFm n'est pas constatée, ou reste négligeable, comme l'indique la *Figure 1.2.a*.

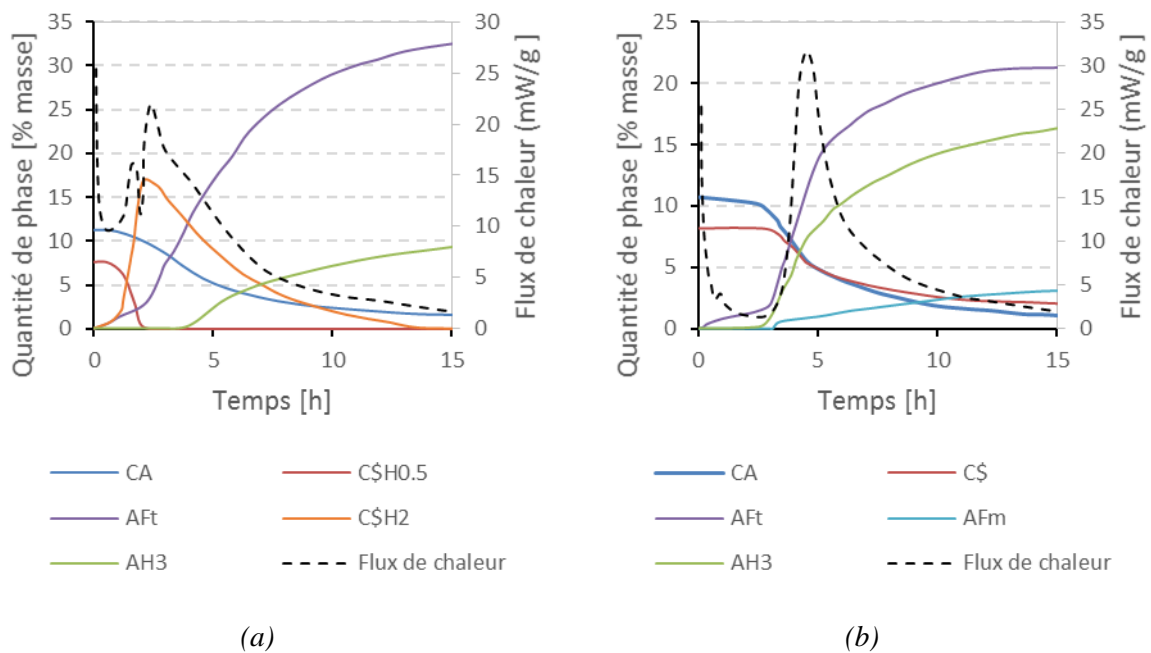
Comme la solution est riche en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , la vitesse de précipitation des hydrates dépend principalement de la vitesse d'alimentation de l'ion d'aluminium par la dissolution des phases du CAC (*Bayoux et al., 1990*). De plus, l'accélération de la formation de l'ettringite et l'excès de gypse conduisent à la disparition de l'ion de sulfate dans ces systèmes.



Généralement, dans les systèmes CAC –  $\overline{C\bar{S}H}_{0.5}$ , le plâtre est consommé totalement pendant les premières heures (Bizzozero, 2014; Cecilie & Hansen, 2001; Stabler et al., 2014). Le premier pic de la courbe du flux de chaleur dégagé correspond donc à la dissolution du plâtre accompagnée par la précipitation du gypse (Figure 1.2.a). Ensuite, le deuxième pic est lié à la diminution de la quantité de gypse et à l'accélération de la formation de l'ettringite, comme supposé par d'autres études (Cecilie & Hansen, 2001; Martin, Patapy, & Cyr, 2015; Stabler et al., 2014). Ce constat signifie que le gypse formé réagit avec le CAC pour former l'ettringite, selon l'équation (7). Enfin, la présence du troisième pic est liée à l'excès de gypse dans le mélange, comme discuté plus loin (voir paragraphe 1.2.3).

### 1.2.2.2 Utilisation de l'anhydrite comme source du sulfate

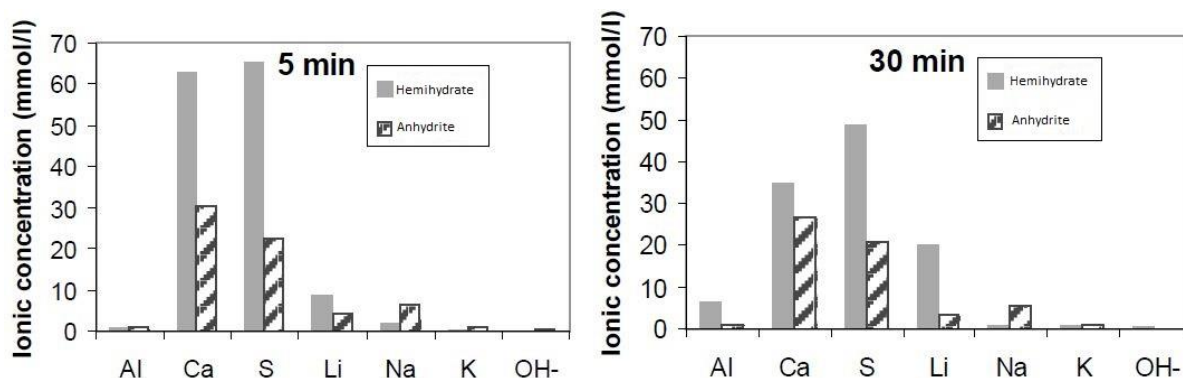
Pour les mélanges composés de CAC et d'anhydrite, la nature des hydrates est différente. Tout d'abord, l'utilisation de l'anhydrite ne conduit pas à la formation de gypse (Stabler et al., 2014). Par conséquent, le premier pic de la courbe du flux de chaleur dégagé du système CAC – plâtre n'est pas constaté dans les mélanges contenant de l'anhydrite (Figure 1.3.b).



**Figure 1.3 :** Évolution des phases et du flux de chaleur pendant l'hydratation d'une pâte pure ettringitique (35 % CAC – 15 %  $\overline{C\bar{S}H}_x$  - 50% filler inerte): (a) Système avec du plâtre ; (b) Système avec de l'anhydrite (adapté de (Stabler et al., 2014))

De plus, dans les systèmes CAC –  $\overline{C\bar{S}}$ , la formation de l'AFm est constatée (Lamberet, 2005; Le Saoût, Lothenbach, Taquet, Fryda, & Winnefeld, 2017; Stabler et al., 2014). Cette phase peut se former avant ou en même temps que l'AFt (Onishi & Bier, 2010). De nombreux auteurs expliquent cette formation par la faible quantité d'ion de sulfate dans ce système. En effet, comme la vitesse de dissolution de l'anhydrite est plus faible que celle du CAC, la solution est pauvre en ion de sulfate (Bayoux et al., 1990; Kighelman, 2007; Lamberet, 2005). Comme illustré sur la Figure 1.4, dans le mélange contenant de l'anhydrite, la concentration des ions de calcium et de sulfate est inférieure à celle dans le mélange du CAC avec de l'hémihydrate. Cette différence observée dès les

premiers moments est aussi due à la différence de solubilité entre les types de sulfate de calcium (Berger et al., 2014).

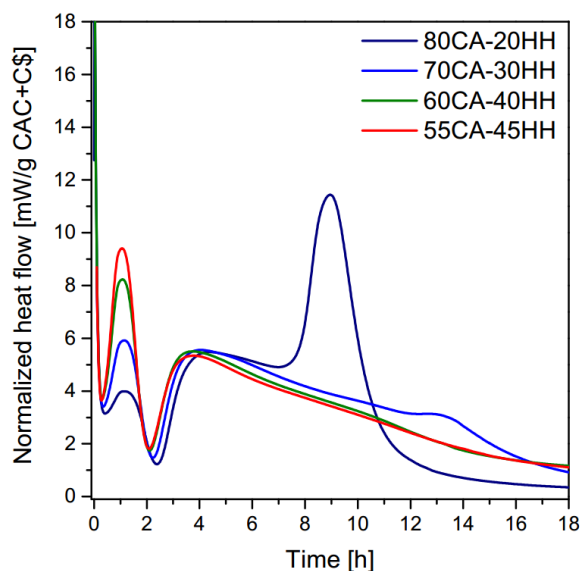


**Figure 1.4 :** Concentration des ions dans la solution des mélanges du CAC avec de l'hémihydrate ou de l'anhydrite après 5 minutes et 30 minutes de l'hydratation (Berger et al., 2014)

### 1.2.3 Influence de la proportion CAC - $\bar{C}\bar{S}H_x$

Le rapport massique entre le CAC et les  $\bar{C}\bar{S}H_x$  influence l'hydratation au jeune âge des liants ettringitiques.

Concernant les systèmes CAC –  $\bar{C}\bar{S}H_{0.5}$ , Bizzozero (2014) a étudié l'hydratation au jeune âge des pâtes pures ettringitiques avec des ratios CAC/plâtre différents. La Figure 1.5 présente les courbes du flux de chaleur dégagé dans chaque système.

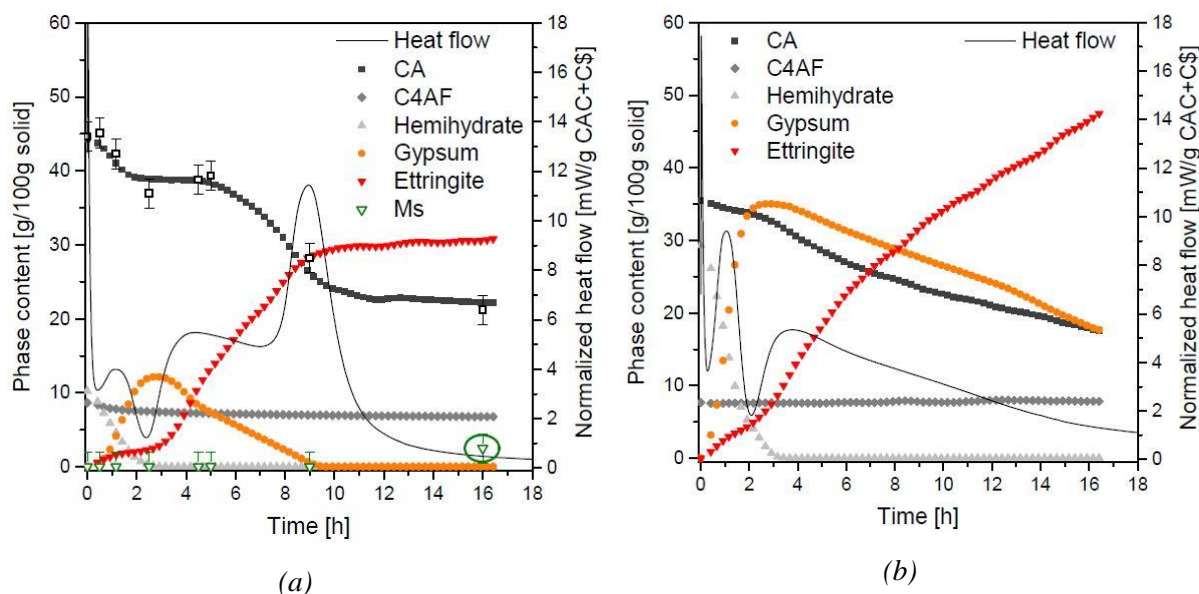


**Figure 1.5 :** Évolution du flux de chaleur dégagé dans des pâtes pures ettringitiques contenant du plâtre avec des ratios CAC/  $\bar{C}\bar{S}H_x$  différents (Bizzozero, 2014)

L'intensité du premier pic est proportionnelle à la quantité de plâtre dans le système, ce qui confirme la relation entre ce pic et la dissolution du plâtre. De plus, la présence du troisième pic dépend fortement de la quantité de sulfate. Comme illustré dans la Figure 1.5, elle est liée à l'excès de

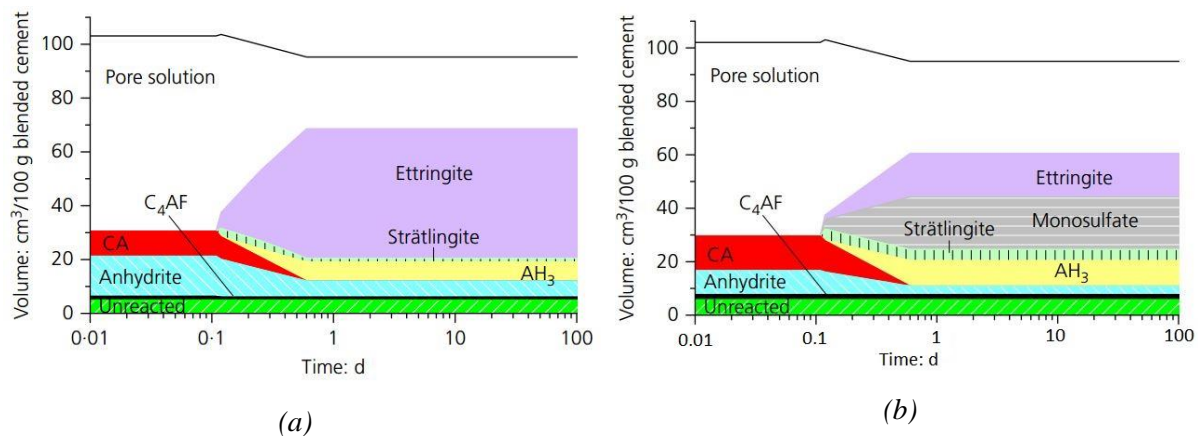
gypse dans le mélange 80 % CA – 20 % plâtre en moles (ce qui correspond à 88 % CAC – 12 % plâtre en masse).

Ensuite, le suivi de l'hydratation de nombreuses compositions CAC –  $\overline{C}\overline{S}H_x$  montre que la quantité d'ettringite précipitée dans une pâte pure ettringitique est liée à la quantité de sulfate de calcium dissous (Bizzozero, 2014; Le Saoût, Lothenbach, Taquet, Fryda, & Winnefeld, 2014). Comme illustré sur la Figure 1.6, l'hydratation de la composition contenant 30 % d'hémihydrate conduit à la formation d'une quantité d'ettringite plus importante par rapport à la composition contenant 12 % d'hémihydrate.



**Figure 1.6** : Évolution des phases dans des pâtes pures ettringitiques (Bizzozero, 2014) : (a) 88 % CAC + 12 % Hémihydrate (80CA- 20HH) et (b) 70 % CAC + 30 % Hémihydrate (55CA– 45HH)

Concernant les systèmes CAC -  $\overline{C}\overline{S}$ , l'influence du ratio CAC/anhydrite sur la cinétique d'hydratation et sur la nature des hydrates est étudiée par Le Saoût et al. (2017). Dans ce travail, un modèle thermodynamique a été utilisé pour prévoir la composition des phases solides dans deux pâtes pures ettringitiques, qui contiennent respectivement 50 % et 30 % d'anhydrite. Les résultats obtenus via cette modélisation sur l'évolution de volume des hydrates formés sont représentés dans la Figure 1.7.



**Figure 1.7 :** Volume des hydrates formés obtenus via la modélisation de l'hydratation des pâtes ettringitiques ( $E/S=0.7$ ) : (a) 50% CAC + 50 % Anhydrite et (b) 70 % CAC + 30 % Anhydrite (Le Saoût et al., 2017)

Nous observons que, dans le système avec le ratio CAC/anhydrite = 1 (Figure 1.7.a), l'Aft et l'AH<sub>3</sub> sont des principaux hydrates formés, tandis que dans le système où le ratio CAC/anhydrite = 2,33 (Figure 1.7.b), il y a moins d'ettringite à cause de la diminution du sulfate dans la solution. Par ailleurs, la phase AFm apparaît, avec l'Aft et l'AH<sub>3</sub>, comme un des produits principaux de l'hydratation. Ces résultats numériques sont conformes avec des observations expérimentales (Le Saoût et al., 2017).

### 1.3 Évolution de la microstructure au cours de l'hydratation

Après avoir étudié l'aspect chimique de l'hydratation (réactions, produits d'hydratation), nous allons maintenant examiner la pâte de ciment d'un point de vue physique en regardant l'évolution de sa structure.

Au cours de l'hydratation, la pâte de ciment, qui est un mélange de ciment et d'eau au début, se structure pour former une matrice solide avec les grains de ciments anhydres et les hydrates. En effet, il est un milieu poreux qui peut être décomposé en deux parties :

- une matrice solide intégrant les produits de l'hydratation (ciment hydraté et eau liée) et les grains de ciment non hydratés ;
- un réseau poreux constitué de pores de différentes tailles (du nanomètre au millimètre), remplis totalement ou partiellement d'eau sous différentes formes (cf. paragraphe 1.3.4.1) et d'un volume gazeux (si le réseau poreux est non saturé en eau).

#### 1.3.1 Degré d'hydratation

Le terme « degré d'hydratation », noté  $\xi$ , est un paramètre utilisé pour décrire l'évolution de l'hydratation d'un matériau à base cimentaire à l'échelle macroscopique. L'hydratation peut être suivie par différentes méthodes directes ou indirectes. Les méthodes directes consistent à suivre les effets inhérents à l'hydratation tels que la consommation des phases anhydres et la formation des hydrates, tandis que les méthodes indirectes suivent les conséquences de l'hydratation comme l'augmentation de l'eau liée ou le dégagement de chaleur.

Par conséquent, le degré d'hydratation peut être exprimé par des expressions différentes, suivant l'indicateur choisi à suivre (*Van Breugel, 1991*). De façon globale, il est défini par le rapport entre la masse de ciment hydraté et la masse initiale :

$$\xi(t) = \frac{m_{c,hyd}(t)}{m_c^{ini}} \quad (12)$$

$m_{c,hyd}(t)$  [kg] : la masse de ciment hydraté à l'instant  $t$

$m_c^{ini}$  [kg] : la masse initiale de ciment

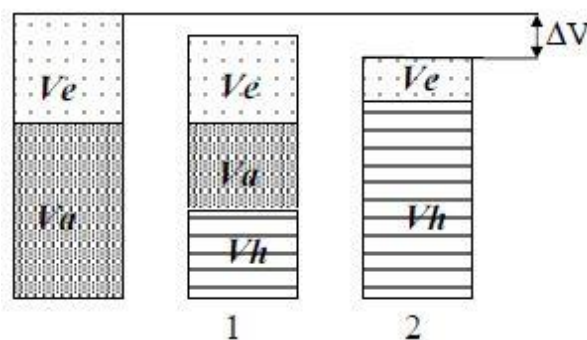
Les techniques couramment utilisées pour suivre l'hydratation sont : la diffractométrie des rayons X (DRX) ; la microscopie électronique à balayage (MEB) ; l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG) ; la calorimétrie isotherme. La description de ces techniques peut se trouver dans la littérature (*Jaouadi, 2008; Mitani, 2003*).

### 1.3.2 Retrait chimique

#### 1.3.2.1 Phénomène du retrait chimique

L'hydratation du ciment ne se produit pas à volume constant. En faisant un bilan volumétrique à un instant donné de l'hydratation, nous pouvons nous apercevoir que le volume absolu des hydrates formés  $V_h$  est inférieur à la somme des volumes du ciment anhydre  $V_a$  et de l'eau consommée  $V_e$ . Ce phénomène a été observé par *Le Chatelier (1900)* et est connu depuis sous le nom de « retrait chimique ». Il peut être présenté mathématiquement par l'équation suivante et schématiquement dans la *Figure 1.8*.

$$\Delta V = (V_e + V_a) - V_h \quad (13)$$



**Figure 1.8 :** Représentation schématique du retrait chimique : 1) hydratisation non complète , 2) hydratisation complète (*Mitani, 2003*)

Cette diminution du volume absolu peut atteindre 10 % du volume initial des constituants (le ciment anhydre et l'eau) à une hydratisation complète (*Acker, 1992; Bouasker, Mounanga, Turcry, Loukili, & Khelidj, 2008*). Pour la pâte de ciment, elle est comprise entre 8 % et 12 % (*Aïtcin, Neville, & Acker, 1998*).

### 1.3.2.2 Évaluation théorique du retrait chimique

Le retrait chimique peut être calculé à partir des réactions d'hydratation, à condition que ces dernières soient bien définies et que la densité des composés soit connue. Cette dernière est regroupée dans *l'Annexe 2* pour des espèces (réactifs + hydrates) présentes dans l'hydratation du système CAC - C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>.

Par exemple, figure ci-dessous l'hydratation du CA pour former des phases stables C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> et AH<sub>3</sub>

3 CA	+	12 H	→	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	+	2 AH <sub>3</sub>
m = 1 g		m = 0,45 g		m = 0,79 g		m = 0,66 g
M = 158 g/mol		M = 18 g/mol		M = 378 g/mol		M = 156 g/mol
n = 6,33 mmol		n = 25,32 mmol		n = 2,11 mmol		n = 4,22 mmol
ρ = 2,98 g/ cm <sup>3</sup>		ρ = 1 g/ cm <sup>3</sup>		ρ = 2,52 g/ cm <sup>3</sup>		ρ = 2,44 g/ cm <sup>3</sup>
V = 0,335 cm <sup>3</sup>		V = 0,45 cm <sup>3</sup>		V = 0,313 cm <sup>3</sup>		V = 0,27 cm <sup>3</sup>

Le retrait chimique théorique est donc 0,202 cm<sup>3</sup>/g de CA réagi.

### 1.3.2.3 Mesure du retrait chimique

Pour la mesure du retrait chimique, *Justnes et al. (2000)* ont présenté trois méthodes principales : la dilatométrie, la pycnométrie et la gravimétrie (*Figure 1.9*). Ces méthodes se basent sur un même principe : l'échantillon est toujours saturé en eau et la quantité d'eau nécessaire pour combler la réduction du volume de l'échantillon lors de l'hydratation est mesurée.

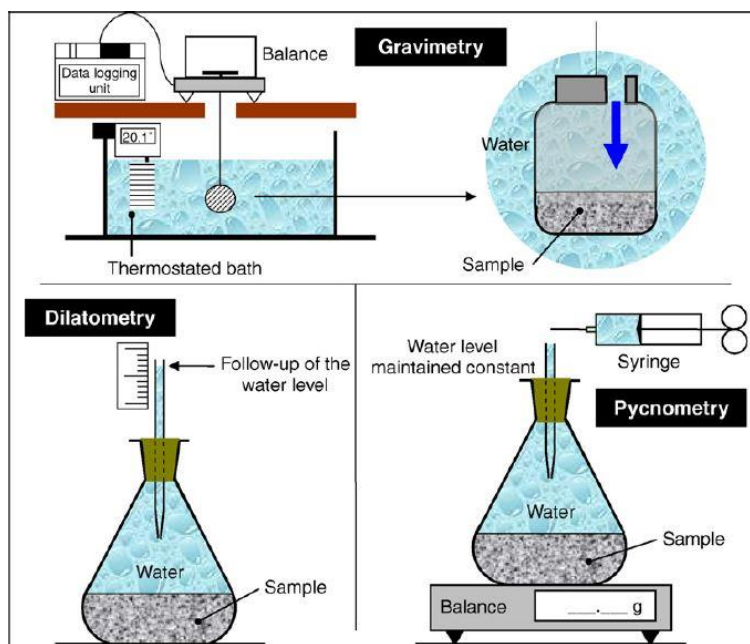


Figure 1.9 : Méthodes de mesure du retrait chimique (*Bouasker et al., 2008*)

La dilatométrie est une mesure directe mais généralement ponctuelle. Elle nécessite un dispositif spécial (comme un système de caméra (*Kighelman, 2007*)) si nous souhaitons obtenir des mesures en continu. Dans cette méthode, un échantillon de masse connue est placé dans un récipient en verre, qui est ensuite rempli d'eau. Un bouchon, traversé par une pipette graduée, également remplie d'eau, ferme le récipient. La lecture ponctuelle de la baisse du niveau d'eau dans la pipette au cours du temps donne la variation volumique totale de l'échantillon.

La pycnométrie est une mesure directe mais forcément ponctuelle. Elle consiste à remplir d'eau un pycnomètre contenant l'échantillon à tester. À différentes échéances, de l'eau est rajoutée pour remplir le pycnomètre et remettre le niveau d'eau comme à l'état initial. L'augmentation de masse du dispositif correspond au retrait chimique de l'échantillon.

La gravimétrie est une mesure indirecte qui se base sur le principe de la pesée hydrostatique. Un récipient contenant un échantillon de masse connue est immergé dans l'eau et suspendu à une balance. Les variations de pesées hydrostatiques permettent de suivre la flottabilité de l'échantillon sous eau. Une réduction de flottabilité, qui équivaut à une diminution de volume (principe d'Archimède), entraîne une augmentation de masse. La variation de masse enregistrée au cours de l'essai correspond donc au changement de volume de l'échantillon. Cette méthode est généralement continue puisqu'elle est reliée à un système d'acquisition automatique par ordinateur.

Parmi ces trois méthodes, la dilatométrie, inventée par Le Chatelier, est la méthode la plus commune. Pourtant, *Garcia-Boivin (1999)* a montré à la fois par une approche théorique et par l'expérimentation l'équivalence des résultats obtenus par la dilatométrie et la gravimétrie. La gravimétrie, initiée par *Rey (1950)*, a été améliorée par *Geiker et Knudsen (1982)*, (*Paulini, 1992, 1997*) et *Garcia-Boivin (1999)*. Elle permet, avec un dispositif expérimental simple (voir *Figure 1.9*), d'enregistrer automatiquement et en continu des mesures du retrait chimique. Elle apparaît donc comme une méthode adaptée pour des mesures au jeune âge, période pendant laquelle l'évolution du matériau est très rapide (*Mounanga, 2003*). Par exemple, cette méthode a été utilisée par *Bouasker et al. (2008)* pour mesurer le retrait chimique au très jeune âge (jusqu'à 24 heures de l'hydratation) des pâtes et des mortiers utilisant deux types différents de ciment Portland.

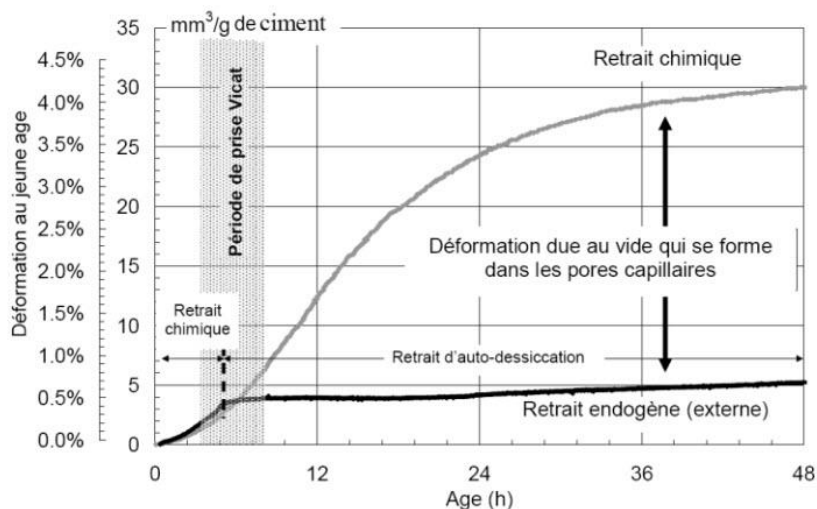
Par conséquent, la gravimétrie a été choisie pour notre étude. Le protocole utilisé est présenté en détail dans le paragraphe *2.1.3.3*.

### 1.3.2.4 Conséquences du retrait chimique

Le retrait chimique se produit immédiatement après le mélange de l'eau et du liant. Lorsque la pâte est encore à l'état liquide (avant la prise), la matrice solide n'est pas encore formée en l'absence de la connectivité entre des grains solides. Pendant cette période, le retrait chimique est égal à la contraction volumique macroscopique de la pâte, si celle-ci n'a aucun échange ni hydrique ni de masse avec l'environnement. La réduction du volume macroscopique de la pâte dans de telles conditions est appelée le retrait endogène (*Tazawa, 2014*).

À partir d'un certain degré d'hydratation, les déformations macroscopiques observées ne sont plus compatibles avec la diminution du volume inhérente à l'hydratation. En effet, la matrice devient plus rigide grâce à la formation d'un squelette solide. Ce squelette va s'opposer à la diminution de volume résultant de l'hydratation. Par conséquent, un volume gazeux apparaît dans la porosité de la pâte initialement saturée en eau. Ce phénomène, conséquence directe de la contraction Le Chatelier, est appelé l'auto-dessiccation. Il se traduit physiquement par une baisse de l'humidité

relative interne du matériau et mécaniquement par un retrait global du matériau (retrait d'auto – dessiccation) (*Garcia-Boivin, 1999*). Comme indiqué dans la *Figure 1.10*, le retrait endogène se compose avant prise du retrait chimique et après prise du retrait d'auto-dessiccation (*Briffaut, 2010*).



**Figure 1.10** : Différence entre le retrait chimique et le retrait endogène dans des pâtes de ciment (*Bouasker, 2007*), cité dans (*Briffaut, 2010*)

Des mécanismes permettant d'expliquer le lien entre la diminution de l'humidité relative interne et le retrait macroscopique seront abordés dans le paragraphe 1.3.5.

### 1.3.3 Évolution de la porosité

Au cours de l'hydratation, la microstructure de la pâte de ciment évolue. Elle est constituée d'un solide poreux et de phases liquide et gazeuse présentes dans les pores (*Baroghel-Bouny, 1994*). L'étude de la porosité est donc indispensable pour des matériaux cimentaires afin de comprendre leurs comportements à l'échelle macroscopique (*Monge, 2007*).

#### 1.3.3.1 Définition de la porosité

La porosité volumique totale d'un matériau poreux est définie par :

$$\phi = \frac{V_v}{V_t^{ini}} \quad (14)$$

$\phi$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]: la porosité totale

$V_t^{ini}$  [m<sup>3</sup>] : le volume total initial d'un échantillon de matériau

$V_v$  [m<sup>3</sup>] : le volume poreux de l'échantillon

#### 1.3.3.2 Classification des pores

Lors de l'hydratation, les hydrates (cristallisés ou amorphes) se forment et se développent dans les espaces situés entre les grains de ciment anhydre. Ils remplissent les pores où l'eau se trouve. D'autre part, des hydrates, tels que le gel C-S-H formé dans le cas de l'hydratation du ciment



Portland ou l'AH<sub>3</sub> dans le cas du ciment alumineux, ont une structure poreuse, mais à une échelle inférieure à celle des vides. Par conséquent, l'espace poreux dans une pâte de ciment regroupe des pores dont la taille varie de quelques angström (Å) à une dizaine de micromètres (*Baroghel-Bouny, 1994*).

Dans la littérature, les classifications des pores sont généralement établies pour le ciment Portland. Pour les liants ettringitiques, il existe très peu de bibliographie (*Le Bihan, 2010*). Une classification des pores de la pâte de ciment proposée par l'IUPAC est présentée dans le *Tableau 1.2*.

*Tableau 1.2 : Classification des pores de la pâte de ciment (Bresson, 2006)*

Classification	Diamètre	Nomenclature
Micropores	< 2,5 nm	Pores de gel
Mésopores	2,5 à 50 nm	Pores capillaires
Macropores	50 nm à 10 µm	Pores capillaires

De nombreuses études (*Neville, 1995; Powers, 1958*) décrivent l'évolution de la structure poreuse des matériaux cimentaires. Selon celles-ci, les micropores correspondent à la porosité propre des hydrates, appelés aussi les pores de gel. Ainsi, plus l'hydratation avance, plus cette porosité augmente. L'eau dans ces pores est adsorbée sur les parois des hydrates. Par conséquent, les hydrates peuvent être considérés comme un matériau poreux saturé (*Bresson, 2006*).

Les pores capillaires représentent la partie du volume qui n'est pas remplie par les hydrates (*Neville, 1995*). Ils sont en général interconnectés. Pourtant, c'est l'endroit où les hydrates se forment et se développent. La poursuite de l'hydratation a pour conséquence directe le remplissage de cette famille de pores par les hydrates et la diminution de la teneur en eau (définition au paragraphe *1.3.4.2*). Le volume capillaire décroît donc au cours de l'hydratation. De plus, la continuité des pores capillaires peut être interrompue par des hydrates qui colmatent les pores. Ainsi, ces pores ne sont plus interconnectés entre eux et doivent se relier par le réseau des pores de gel. Enfin, les pores capillaires sont détectables par la porosimétrie en mercure (cf. paragraphe *2.1.3.2*).

Les vides dus aux inclusions d'air (air occlus pendant le malaxage ou air entraîné par les adjuvants) sont de tailles plus grandes. Les diamètres de cette classe de pores se situent entre  $10\ \mu\text{m} < d < 1\ \text{mm}$  pour l'air entraîné et  $d > 1\ \text{mm}$  pour l'air occlus (*Haouas, 2007*). Or, ces vides ne sont pas remplis d'eau. En conséquence, ils sont de peu d'importance au regard des transferts hydriques (*Baroghel-Bouny, 1994*).

## 1.3.4 L'eau dans la pâte de ciment

### 1.3.4.1 État de l'eau dans la pâte de ciment

Initialement eau de gâchage, elle est distribuée au sein de la pâte de ciment et joue un rôle essentiel dans le comportement du matériau durci. Une classification classique consiste à distinguer trois types d'eau (*Guénot-Delahaie, 1996*) :

*L'eau chimiquement liée* : il s'agit de l'eau consommée au cours de l'hydratation du ciment. Elle participe à la formation des hydrates, par exemple l'ettringite. Elle n'est plus considérée comme faisant partie de la phase liquide du matériau.

*L'eau adsorbée* : elle est adsorbée sur les surfaces solides. Selon le type de liaison est distinguée l'eau adsorbée physiquement (adsorption physique) ou chimiquement (adsorption chimique).

- Adsorption physique : les molécules d'eau adsorbées sur le solide sont faiblement liées à celui-ci par des forces d'attraction intermoléculaires de type Van der Waals (l'énergie de liaison est de l'ordre d'une dizaine de kJ/mol). Le nombre de couches d'eau adsorbée sur la surface solide est compris entre un et cinq en fonction de l'humidité relative des pores. La structure de l'eau adsorbée et de la surface absorbante n'est pas affectée par cette adsorption, de sorte que la réactivité des molécules n'est pas augmentée (*Baroghel-Bouny, 1994; Benboudjema, 2002*).
- Adsorption chimique : les molécules d'eau sont liées chimiquement au solide (il existe l'établissement d'une liaison chimique, covalente ou ionique, par transfert d'électrons). L'énergie des liaisons est beaucoup plus grande et du même ordre que celles mises en jeu au cours d'une réaction chimique (une centaine de kJ/mol). Contrairement à l'adsorption physique, la structure de la molécule d'eau est modifiée. De plus, celle-ci a lieu uniquement dans des sites privilégiés (défauts cristallins par exemple) sur une couche d'eau au maximum (*Benboudjema, 2002*).

*L'eau capillaire* : elle n'est pas soumise aux forces d'attraction des surfaces solides et se trouve principalement dans les pores capillaires. Il s'agit en effet de l'eau qui n'a pas réagi avec le ciment. Elle est la première à partir lors du ressuage ou de la dessiccation. Si le réseau poreux est non saturé, l'eau capillaire est séparée de la phase gazeuse par des ménisques. Elle obéit donc aux lois de la capillarité (Jurin, Kelvin-Laplace, etc.).

Du point de vue de l'identification et du dosage en particulier, une autre classification fréquente distingue l'eau évaporable (eau capillaire et eau physiquement adsorbée) et l'eau non-évaporable (eau liée et eau adsorbée chimiquement). Cette classification est nécessaire pour l'étude des isothermes de sorption et celle des transferts hydriques (*Baroghel-Bouny, 1994*).

La phase liquide présente dans l'espace poreux de la pâte de ciment est donc constituée d'eau capillaire et d'eau physiquement adsorbée. La variation de la quantité d'eau liquide est à l'origine de la déformation macroscopique du matériau (cf. paragraphe 1.3.5).

#### 1.3.4.2 Teneur en eau et degré de saturation

La quantité d'eau liquide dans un milieu poreux est déterminée par la définition de la teneur en eau et le degré de saturation.

La teneur en eau volumique ( $\phi_1$ ) d'un matériau poreux :

$$\phi_1 = \frac{V_{eau\_libre}}{V_t} \quad (15)$$

$V_{eau\_libre}$  : le volume d'eau liquide contenu dans l'échantillon

$V_t$  : le volume total de l'échantillon de matériau

La teneur en eau massique ( $W_l$ ) d'un matériau poreux (en %) :

$$W_l = \frac{m_{eau\_libre}}{m_s} 100 \quad (16)$$

$m_{eau\_libre}$  : la masse d'eau liquide contenue dans l'échantillon

$m_s$  : la masse de l'échantillon de matériau à l'état sec

Le degré de saturation est le rapport entre le volume d'eau liquide et le volume poreux :

$$S_l = \frac{V_{eau\_libre}}{V_v} \quad (17)$$

La relation entre la teneur en eau massique et le degré de saturation :

$$S_l = W_l \frac{\rho_d}{\phi \rho_l} \quad (18)$$

$\rho_d$  [ $kg/m^3$ ] est la masse volumique du matériau sec et  $\rho_l$  [ $kg/m^3$ ] est la masse volumique de l'eau

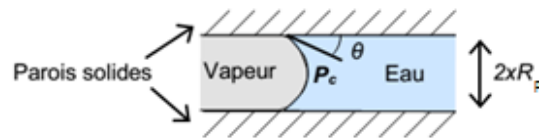
### 1.3.5 Auto-dessiccation et retrait d'auto-dessiccation

En condition isotherme et sans échange hydrique avec le milieu extérieur, la poursuite de l'hydratation dans un matériau une fois rigidifié a pour conséquence directe le remplissage des pores par les hydrates et la diminution de la teneur en eau. Le liquide ne pouvant plus occuper tout le volume qui lui est offert, un volume gazeux apparaît dans la porosité initialement saturée en eau. Ce phénomène, conséquence directe de la contraction Le Chatelier, est appelé l'auto-dessiccation, c'est-à-dire une dessiccation interne progressive lorsque l'éprouvette n'est pas en contact avec une source d'eau extérieure.

À l'échelle macroscopique, ce phénomène se traduit par une déformation appelée retrait endogène (retrait auto-dessiccation). Dans la littérature, de nombreux auteurs sont d'accord sur trois mécanismes principaux pour expliquer ce retrait : la variation de la pression capillaire ; la variation de tension de surface ; la variation de la pression de disjonction. Une explication de ces trois mécanismes, basée sur l'étude bibliographique dans d'autres travaux (*Baroghel-Bouny, 1994; Hua, Acker, & Ehrlacher, 1995; Lura, Jensen, & van Breugel, 2003*) est ensuite présentée.

#### 1.3.5.1 Mécanisme lié à la dépression capillaire

Ce mécanisme s'appuie sur l'apparition, au cours de l'auto-dessiccation, de ménisques à l'interface eau liquide – vapeur au sein des pores capillaires. Ces ménisques provoquent la mise en traction de la phase liquide (dépression) et la mise en compression du squelette solide. Le phénomène physique décrivant cette dépression peut être expliqué par deux lois macroscopiques, celle de Laplace et celle de Kelvin (présentation détaillée dans le paragraphe 1.5.3). Ils décrivent respectivement l'équilibre mécanique soumis, de part et d'autre, à des pressions différentes et l'équilibre thermodynamique de l'eau liquide – vapeur (voir *Figure 1.11*)



**Figure 1.11** : Schéma d'un capillaire non saturé (Le Bihan, 2010)

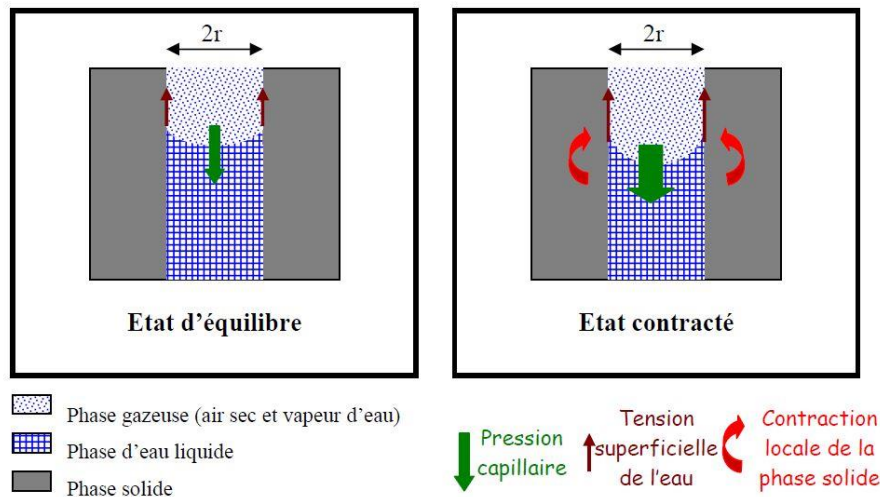
En cas d'équilibre hydrique, les lois de Laplace et de Kelvin s'écrivent :

$$p_g - p_l = \frac{2\gamma_{lv}}{R_p} \cos\theta = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln(h) \quad (19)$$

Avec :

$p_g$ [Pa] : la pression de la phase gazeuse	$\rho_l = 1000 \text{ kg/m}^3$ : la masse volumique de l'eau liquide
$p_l$ [Pa] : la pression de l'eau liquide	$R = 8,314 \text{ J/(mol.K)}$ : la constante de gaz parfait
$\gamma_{lv} = 0,073 \text{ N/m}$ : la tension de surface de l'eau liquide – vapeur (Lura et al., 2003)	$r_p$ [m] : le rayon du pore où le ménisque existe
$T = 293 \text{ K}$ : la température absolue	$M_v = 0,018 \text{ kg/mol}$ : la masse molaire de l'eau
$\theta = 0^\circ$ : l'angle de mouillage pour l'eau	$h$ [-] : l'humidité relative interne

Selon ces deux lois, pour chaque humidité relative donnée, il existe un rayon d'accès  $r_0$  tel que les pores capillaires dont le rayon est inférieur à  $r_0$  sont remplis d'eau, tandis que les pores plus grands sont vides. D'autre part, l'eau dans les capillaires est soumise à une tension de traction (une dépression). Afin que le système global soit en équilibre, le squelette solide doit subir une contrainte de compression, d'où vient le retrait (Ferraris, 1986). Ce retrait est schématisé dans la Figure 1.12.



**Figure 1.12** : Schéma du retrait de dessiccation par variation de pression capillaire (Brue, 2009)

D'après Fisher (Fisher, 1982), ces lois sont applicables pour un rayon de ménisque supérieur à 5 nm et donc valables pour les humidités relatives internes supérieures à 80 % (ce qui induit une dépression capillaire d'environ 30 MPa).

### 1.3.5.2 Mécanisme lié à la variation de tension de surface des solides

Selon l'approche de la tension de surface, l'expansion ou le retrait de la pâte de ciment sont à l'origine du changement de la tension de surface de sa phase solide. En effet, cette dernière crée des contraintes de compression au sein du solide (Kovler & Zhutovsky, 2006) (Benboudjema, 2002). Pour des particules de gel du ciment ayant une surface spécifique importante, la tension de surface peut conduire à des contraintes de compression de l'ordre de 250 MPa ((Wittmann, 1968). La variation d'une telle contrainte provoque des changements significatifs du volume.

Lorsque l'eau est adsorbée sur la surface des solides, elle tend à diminuer la tension de surface. Cette diminution peut provoquer l'expansion (Wittmann, 1968). Au contraire, le départ de l'eau adsorbée conduit au retrait (Lura et al., 2003).

Bangham et Fakhoury (Bangham, Fakhoury, & Mohamed, 1932) ont proposé une équation reliant la déformation à la variation de la tension de surface du solide, celle qui est due à l'adsorption de l'eau. Cette équation est valable pour des faibles humidités relatives (< 40 %) (Ferraris & Wittmann, 1987) :

$$\frac{\Delta l}{l} = A(\gamma_0 - \gamma) \quad (20)$$

Avec :

$\frac{\Delta l}{l}$  : le gonflement linéique dû à l'adsorption d'eau    A : le constant dépendant de la surface spécifique, du module d'élasticité et de la densité du matériau



La pression de disjonction varie en fonction de l'humidité relative et de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution poreuse (*Beltzung, Wittmann, & Holzer, 2001*). À l'état saturé ( $h=1$ ), cette pression atteint sa valeur maximale. Lorsque l'humidité relative baisse, la pression de disjonction diminue, les surfaces solides s'approchent, le retrait est donc observé (*Lura et al., 2003*). La variation de pression de disjonction est exprimée (*Van Breugel, 2001*) :

$$\Delta P_d = \frac{RT\rho_l}{M_v} \ln(h) \quad (21)$$

Le mécanisme de pression de disjonction ne s'opère donc que pour des espaces étroits ( $< 3 \text{ nm}$ ) et s'applique pour les humidités relatives supérieures à 40 % (*Le Bihan, 2010*).

En conclusion, la variation de tension de surface des solides est importante pour les faibles humidités relatives ( $< 40 \%$ ) (*Ferraris & Wittmann, 1987*). D'un autre côté, la pression de disjonction joue un rôle important aux humidités relatives élevées ( $> 50 \%$ ) tandis que la pression capillaire joue seulement un rôle secondaire (*Beltzung, 2004; Beltzung & Wittmann, 2005*). Pourtant, selon *Van Breugel (2001)*, il est difficile de juger lequel des deux mécanismes est le dominant : la dépression capillaire ou la variation de la pression de disjonction.

## 1.4 Modélisation de l'hydratation

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles décrivant le processus d'hydratation. Ces modèles sont classifiés selon des critères différents. Dans cette partie, quelques modèles remarquables sont présentés. Une vue plus détaillée peut se trouver dans les travaux de *Thomas et al. (2011)* et de *Dolado et Van Breugel (2011)*.

### 1.4.1 Modèles décrivant la cinétique de l'hydratation

#### 1.4.1.1 Modèle d'Avrami

Le modèle proposé par *Avrami (1939)* est un des modèles les plus connus. Il est initialement développé pour décrire le changement de phase en milieu homogène, en se basant sur l'hypothèse d'une nucléation aléatoire dans un volume de transformation selon la loi suivante :

$$-\ln(1 - \xi) = kt^q \quad (22)$$

$k$  : une constante liée au taux de conversion de la phase

$q$  : un coefficient qui dépend de la morphologie de la phase croissante, du processus limitant et du taux de nucléation

En appliquant cette équation à l'étude de l'hydratation des ciments, la valeur du paramètre  $q$  est très variable dans la littérature (de 1 à 3) (*Gartner, Young, Damidot, & Jawed, 2002*). Cette valeur est obtenue grâce à la calibration du modèle avec des résultats de la calorimétrie de l'hydratation du silicate tricalcique ( $\text{C}_3\text{S}$ ) pur, le constituant le plus important du clinker des OPC. Le modèle d'Avrami a été appliqué avec succès à la période d'accélération de l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$ . Pourtant, l'hypothèse d'une nucléation spatiale aléatoire utilisée pour dériver l'équation d'Avrami était douteuse pour l'hydratation du ciment car la nucléation des produits d'hydratation est privilégiée à

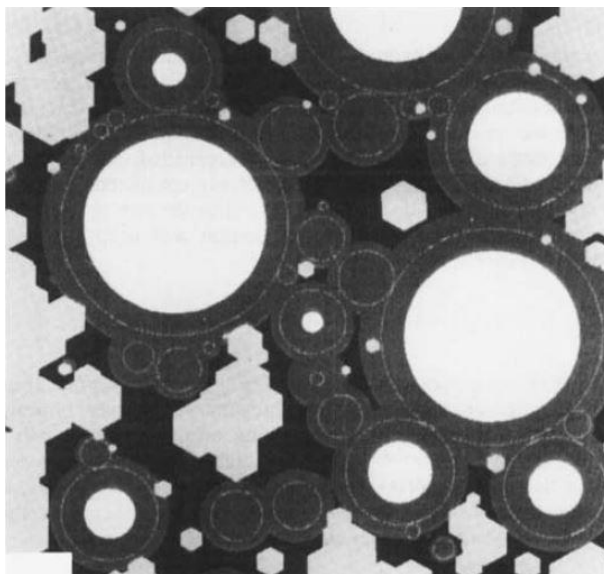
la surface des grains des anhydres (*Thomas et al., 2011*). De plus, le modèle d'Avrami ne permet pas de tenir compte de l'effet de quelques facteurs, comme la granulométrie et la température, sur la cinétique d'hydratation (*Thomas et al., 2011*).

## 1.4.2 Modèles décrivant le développement de la microstructure

### 1.4.2.1 Modèle de Jennings et Johnson

*Jennings et Johnson (1986)* ont développé un modèle mathématique pour décrire le développement de la microstructure au cours de l'hydratation du  $C_3S$ . Le résultat du modèle est une microstructure schématique contenant les informations sur la fraction volumique et la distribution des phases :  $C_3S$ , eau, C - S - H,  $Ca(OH)_2$  (les deux dernières phases sont les produits de la réaction entre le  $C_3S$  et l'eau).

Le processus commence par la distribution aléatoire des grains anhydres, considérés comme des particules sphériques, dans un volume spécifique. Des données initiales concernant le nombre et la taille des particules, ainsi que le volume choisi déterminent le ratio E/C. Lorsque toutes les particules sont placées sans chevauchement entre elles, l'hydratation de chaque particule est considérée. La première étape du processus d'hydratation est la réduction du diamètre de la plus petite particule par un incrément infiniment petit choisi. Ensuite, les produits correspondants entourent les grains anhydres (cas de C - S - H) ou occupent les espaces libres dans le volume (cas de  $Ca(OH)_2$ ). Cette séquence est répétée pour toutes les particules anhydres afin de terminer un cycle d'hydratation. De plus, le chevauchement entre des particules en cours d'hydratation est pris en compte par la redistribution des volumes chevauchés dans le système. L'hydratation continue jusqu'au moment où soit tous les grains anhydres sont consommés soit un certain nombre de cycles est atteint. Après chaque cycle d'hydratation, les données de la microstructure (la location et la taille des particules anhydres, l'épaisseur des couches de produit entourant chaque particule, le volume des pores, etc.) peuvent être représentées sous forme de tableaux ou de graphiques. Pourtant, la même épaisseur est supposée réagir à chaque cycle, sans essayer d'incorporer la cinétique d'hydratation réelle. Par conséquent, bien que la microstructure soit décrite, le modèle ne permet pas de suivre l'évolution de l'hydratation en fonction du temps.





*Figure 1.15 : Représentation de la microstructure obtenue via le modèle de Jennings et Johnson (Jennings & Johnson, 1986)*

#### 1.4.2.2 Modèle CEMHYD3D

Un modèle basé sur une approche totalement différente a été développé par *Bentz (1997)* à NIST<sup>1</sup> aux États – Unis. Dans ce modèle, chaque particule de ciment est représentée par une collection de pixels, chacun correspondant à un volume d'un  $\mu\text{m}^3$  comme dans une image digitale. Les particules inférieures à la taille des pixels n'étant pas représentées, cette approche n'est pas capable de décrire la microstructure des pâtes de ciment à l'échelle inférieure à la taille des pixels. En revanche, l'avantage de ce modèle est la reconstruction de la microstructure réelle dans laquelle les particules de ciment possèdent des tailles différentes non sphériques. Cette représentation en trois dimensions est établie à l'aide de la microscopie d'électronique à balayage (MEB) et de la granulométrie pour chaque ciment étudié. Après avoir attribué des pixels aux différentes phases de ciment et à l'eau, le processus d'hydratation est ensuite modélisé par des cycles de dissolution - diffusion - précipitation. L'implémentation de ces règles est explicitée dans le travail de *Bentz (1995)*.

En général, une phase solide est éligible à la dissolution si elle est en contact avec des pixels attribués à l'eau. Chaque phase solide est caractérisée par deux paramètres, la solubilité et la probabilité de dissolution. Les anhydres sont toujours solubles, tandis que des hydrates comme l'ettringite sont initialement insolubles mais peuvent devenir solubles au cours de l'hydratation (par exemple, pour l'ettringite, lorsque tout le gypse est consommé). Si la dissolution d'une phase est permise, des espèces se diffusent dans la porosité et se réagissent pour former des hydrates. Ces produits d'hydratation peuvent croître avec une morphologie aléatoire. Après chaque cycle de dissolution, le nombre de pixels attribués à chaque phase est déterminé. À partir de cette donnée, de la connaissance du volume molaire, et de l'enthalpie de formation, il est possible de calculer le retrait chimique et la chaleur dégagée.

Pourtant, des fonctions empiriques sur lesquelles le modèle se base causent quelques limites. En premier lieu, très peu d'informations sur la cinétique du changement microstructural sont obtenues car les lois empiriques n'ont pas d'échelle de temps intrinsèque. Pour avoir une idée de l'évolution en fonction du temps de la microstructure, le modèle doit être calibré via des essais de retrait chimique et des mesures de l'évolution de la quantité d'eau non-évaporable et/ou de la chaleur dégagée durant l'hydratation. En second lieu, les informations thermodynamiques du modèle ne sont pas suffisantes pour prédire l'influence de la température ou de la composition de la solution poreuse sur la stabilité thermodynamique des hydrates (*Thomas et al., 2011*).

### 1.4.3 Modèles décrivant l'interaction entre la cinétique de l'hydratation et le développement de la microstructure

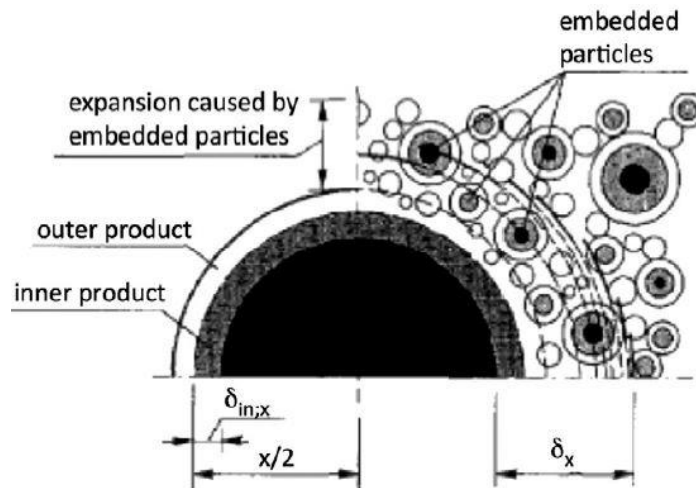
#### 1.4.3.1 Modèle HYMOSTRUC

Un modèle permettant l'interaction entre la cinétique de l'hydratation et le développement de la microstructure a été développé par Van Breugel à l'université de Delft (*Van Breugel, 1991, 1995*). Dans ce modèle, les particules de ciment anhydres, considérées sphériques, sont distribuées de

---

<sup>1</sup> National Institute of Standards and Technology

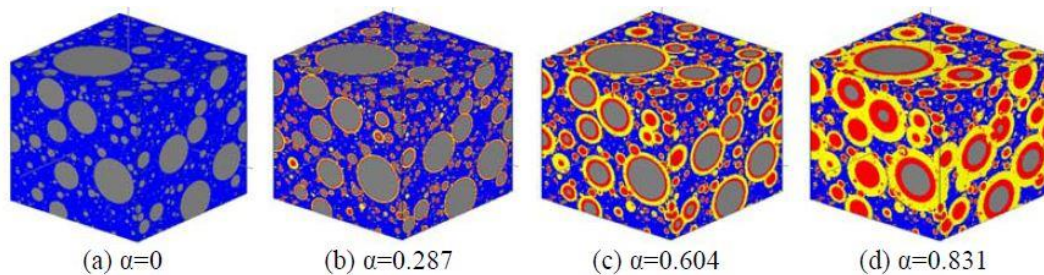
manière aléatoire dans l'espace. Ces particules sont de tailles différentes et leur distribution suit la loi connue de Rosin – Ramler. Le développement de la microstructure est considéré comme un processus de formation des contacts entre ces particules. Le principe de cette formation est présenté sur la *Figure 1.16*.



**Figure 1.16** : Représentation schématique de l'hydratation dans le modèle HYMOSTRUC (tiré de (Thomas et al., 2011))

En effet, au contact de l'eau, un grain de ciment arbitraire de diamètre  $x$  se dissout et des produits de réaction se forment de manière concentrique autour de ce grain. Ces produits sont formés d'une part à l'extérieur (*outer product*) et d'autre part à l'intérieur (*selon*) de la surface originale du grain anhydre. Si ce grain est isolé, l'accroissement du volume dû à la formation des produits se fait librement, comme indiqué sur la partie gauche de la *Figure 1.16*. En revanche, il y aura une interaction entre des particules pour former la matrice solide, comme indiqué sur la partie droite de la *Figure 1.16*. De plus, de petites particules localisées auprès d'une grande particule en expansion peuvent être attachées à la couche extérieure de celle-ci. L'attache de ces particules provoque une expansion supplémentaire et, par conséquent, l'enrobage des autres particules. Un algorithme a été développé pour décrire ce mécanisme d'expansion. À chaque instant, le degré d'hydratation de la particule  $x$  est  $\alpha_x$  correspondant à une pénétration du front de réaction  $\delta_{in,x}$ . La cinétique d'hydratation est donc traduite par la vitesse de pénétration du front de réaction. Cette dernière dépend de plusieurs facteurs : la composition chimique du ciment ; la quantité et la distribution de l'eau dans l'espace poreux ; le ratio E/C ; la température. L'évaluation de la vitesse de pénétration du front de réaction de chaque particule nous permet d'obtenir l'évolution du degré d'hydratation global du système. Pourtant, afin de réduire le temps de calcul, il est supposé que la vitesse d'hydratation des particules de même taille est identique. Ainsi, il est impossible d'obtenir des informations sur la nature et les quantités de phases anhydres et hydratées présentes.

Un exemple de la microstructure en cours d'hydratation est donné dans la *Figure 1.17*. Le modèle prédit à tout instant les fractions volumétriques de la phase solide (ciment anhydres et hydrates), de la porosité et de l'eau dans le réseau poreux (Sun, Ye, Voigt, Shah, & Van Breugel, 2004).



**Figure 1.17** : Développement de la microstructure à différent degré d'hydratation  $\alpha$  (Sun et al., 2004)

#### 1.4.4 Modèles thermodynamiques

Les modèles abordés ci-dessus arrivent à décrire la cinétique d'hydratation et le développement de la microstructure sous l'influence de plusieurs aspects. Pourtant, les connaissances de la solution poreuse et de son influence sur la stabilité des hydrates formés et sur l'hydratation ne sont pas prises en compte. Ces informations peuvent être obtenues via l'approche d'un calcul thermodynamique à l'équilibre. Comme la thermodynamique fait référence aux états initiaux et finaux d'un système donné, elle permet le calcul de l'assemblage des phases stables et la composition de la solution d'une pâte de ciment totalement hydratée ou en équilibre avec son environnement.

Le calcul d'équilibre thermodynamique se base sur la connaissance des données thermodynamiques (produit de solubilité, enthalpie de formation) de toutes les espèces solides, aqueuses et gazeuses qui peuvent potentiellement se former dans le système. Par conséquent, la qualité des résultats de la modélisation thermodynamique dépend directement de la base de données thermodynamique utilisée. Concernant les minéraux cimentaires, la première compilation des données a été publiée par *Babushkin, Matveev, Mchedlov-Petrosian, et Silikatov (1965)*. Ensuite, d'autres bases de données se fondant sur les dernières données expérimentales (au moment de la publication) sont apparues (*Bennett, Read, Atkins, & Glasser, 1992; Bourbon, 2003; Damidot, Stronach, Kindness, Atkins, & Glasser, 1994; Reardon, 1992*). La base de données la plus récente est le CEMDATA développé à l'EMPA (*Lothenbach & Winnefeld, 2006; Matschei, Lothenbach, & Glasser, 2007*). Ce dernier se base sur la base de données Nagra/PSI (*Hummel, Berner, Curti, Pearson, & Thoenen, 2002; Thoenen & Kulik, 2003*) et contient plusieurs données thermodynamiques de nombreuses phases cimentaires : le produit de solubilité ; l'énergie libre de Gibbs ; l'enthalpie de formation ; la capacité thermique ; le volume molaire...

En effet, l'hydratation du ciment peut être considérée comme le processus de dissolution et de précipitation. En couplant avec les lois cinétiques décrivant la dissolution des phases anhydres, le calcul thermodynamique fournit des prévisions quantitatives du montant des hydrates en fonction du temps. Cette approche a été appliquée avec succès pour étudier l'hydratation de différents ciments Portland (*Lothenbach & Winnefeld, 2006*) ainsi que l'influence du calcaire ou de la température (*Lothenbach, Le Saoût, Gallucci, & Scrivener, 2008; Lothenbach, Matschei, Möschner, & Glasser, 2008*). L'hydratation d'autres types de ciments est aussi considérée (*Winnefeld & Lothenbach, 2010*).

Pourtant, ces lois de dissolution des anhydres étant souvent empiriques, comme celles proposées par *Parrot et Killoh (1984)*, des résultats expérimentaux sont nécessaires afin de calibrer les paramètres. Par conséquent, si la composition du matériau change, des expérimentations additionnelles seront indispensables. Ainsi, une approche cinétique tenant compte des paramètres influençant la cinétique des réactions chimiques sera préférée. Cette perspective constitue un vrai challenge car plusieurs paramètres influencent la cinétique de dissolution : la surface réactive spécifique ; l'impureté dans la structure cristalline ; la composition de la solution dans laquelle les solides se dissolvent ; l'indice de saturation ; etc. (*Lothenbach, Damidot, Matschei, & Marchand, 2010*).

### 1.4.5 Modèle cinétique en système dilué

Un des objectifs de notre étude est le suivi de l'évolution des phases anhydres et hydratées au cours de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique. Un modèle de type thermodynamique est donc nécessaire.

Le modèle utilisé dans notre étude a été développé par *Georgin et Prud'homme (2015)*. Ce modèle considère la réactivité de surface des phases solides dans une solution et intègre les mécanismes de dissolution et de précipitation.

Comme nous l'avons abordé précédemment, le processus d'hydratation se traduit tout d'abord par le passage en solution des phases anhydres du ciment et du sulfate de calcium. Pour le niveau de pH concerné, nous considérons que  $Ca^{2+}$  est la seule espèce ionique contenant du calcium en solution ;  $SO_4^{2-}$  est la seule espèce ionique contenant du soufre en solution ; et  $Al(OH)_4^-$  est la seule espèce ionique contenant de l'aluminium en solution. De plus, la réaction d'auto-ionisation de l'eau produit des espèces ioniques  $H_3O^+$  et  $OH^-$ .

#### 1.4.5.1 Mécanisme de dissolution – précipitation

Les équations de dissolution – précipitation sont présentées dans le *Tableau 1.3*. Dans le cas des réactions solides – liquides (à l'exception de  $R_{13}$ ), les précipités sont mis à gauche et les solutés sont à droite. De plus, dans ces équations, la notation chimique est utilisée.

*Tableau 1.3 : Les réactions de dissolution - précipitation*

Réaction	Espèce	Équation de dissolution - précipitation
$R_1$	$C_{12}A_7$	$\frac{1}{12} (CaO)_{12}(Al_2O_3)_7 + \frac{33}{12} H_2O \Rightarrow Ca^{2+} + \frac{14}{12} Al(OH)_4^- + \frac{10}{12} OH^-$
$R_2$	CA	$CaO \cdot Al_2O_3 + 4H_2O \Rightarrow Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^-$
$R_3$	$CA_2$	$CaO \cdot (Al_2O_3)_2 + 11H_2O \Rightarrow Ca^{2+} + 4Al(OH)_4^- + H_3O^+$
$R_4$	$C\bar{S}$	$(CaO)(SO_3) \Rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
$R_5$	$C\bar{S}H_{0.5}$	$(CaO)(SO_3)(H_2O)_{0.5} \Rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 0,5H_2O$
$R_6$	$C\bar{S}H_2$	$(CaO)(SO_3)(H_2O)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$

$R_7$	$C_2AH_8$	$(CaO)_2(Al_2O_3)(H_2O)_8 \Leftrightarrow 2Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 20H^- + 3H_2O$
$R_8$	$CAH_{10}$	$(CaO)(Al_2O_3)(H_2O)_{10} \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 6H_2O$
$R_9$	$C_3AH_6$	$(CaO)_3(Al_2O_3)(H_2O)_6 \Leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 40H^-$
$R_{10}$	AFt	$(CaO)_6(Al_2O_3)(SO_3)_3(H_2O)_{32}$ $\Leftrightarrow 6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 40H^- + 26H_2O$
$R_{11}$	AFm	$(CaO)_4(Al_2O_3)(SO_3)(H_2O)_{12}$ $\Leftrightarrow 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + SO_4^{2-} + 40H^- + 6H_2O$
$R_{12}$	$AH_3$	$2Al(OH)_3 + 4H_2O \Leftrightarrow 2Al(OH)_4^- + 2H_3O^+$
$R_{13}$	H	$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

Pour chaque réaction  $j$ , le taux d'avancement  $R_j$  est défini comme suit :

$$R_j = \frac{dn_i}{v_i dt} \quad (23)$$

Où :

$n_i$  [mol/m<sup>3</sup>] : le nombre de moles de l'espèce  $i$  **dans le volume unitaire d'un VER**.

$v_i$  [-] : le coefficient stœchiométrique associé à l'espèce  $i$  dans la réaction  $j$  ( $v_i > 0$  pour les produits étant à droit de l'équation de réaction  $j$  et  $v_i < 0$  pour les réactifs étant à gauche de l'équation de réaction  $j$ ).

Pour chaque réaction  $j$ , le Produit d'Activité des Ions (IAP) est calculé par :

$$IAP_j = \prod_{i=1}^n [a_i]^{v_i} \quad (24)$$

Avec :

$a_i$  [-] : l'activité chimique de l'espèce  $i$  intervenant dans la réaction  $j$ .

L'activité d'une espèce chimique (atome, molécule, ion,...) correspond à la concentration active de cette espèce. Effectivement, au sein d'une solution, les interactions entre les différentes espèces amoindrissent leur potentiel de réactivité. Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à l'unité, appelé coefficient d'activité  $\gamma$ . Ce dernier tient compte du caractère non idéal du mélange et il est sans dimension [-]. En conséquence, l'activité chimique s'exprime sous la forme suivante :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i^*}{C^0} \quad (25)$$

Où :

$\gamma_i$  [-] : le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ .

$C_i^*$  [mol/l] : la concentration de l'espèce  $i$  dans la solution poreuse.

$C^0 = 1$  mol/l : la concentration de référence.

Les activités du solvant (l'eau) et des solides (réactifs + hydrates) sont prises égales à l'unité.

Concernant les ions, l'équation la plus commune pour calculer leurs coefficients d'activité est l'équation de Davies. Cette dernière est considérée applicable pour des solutions dont la force ionique est inférieure à 0,5 mol/l (*De Windt, Bertron, Larreur-Cayol, & Escadeillas, 2015*). Elle a la forme suivante :

$$\log(\gamma_i) = -A_\gamma z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (26)$$

Où  $A_\gamma = 0,51$  à 25 °C et à la pression atmosphérique (*Lothenbach, 2010*).

De sa part, la force ionique  $I$  s'exprime en mol/l et est calculée de manière suivante :

$$I = 0,5 \sum_i C_i^* z_i^2 \quad (27)$$

$z_i$  [-] est la charge ionique de l'espèce  $i$ . La somme est effectuée pour toutes les espèces ioniques chargées dans la solution.

#### 1.4.5.2 La cinétique d'hydratation

Soit une réaction dissolution – précipitation  $j$ , on suppose que le taux d'avancement  $R_j$  est déterminé par l'équation suivante (*Georgin & Prud'homme, 2015*) :

$$R_j = k_j \Delta_r G_j = k_j RT \ln \frac{IAP_j}{Ksp_j} \quad (28)$$

Avec :

$k_j$  [mol/(J.s.nm<sup>2</sup>)] : le coefficient surfacique de réaction  $j$ .

$Ksp_j$  [-] : la constante d'équilibre ou produit de solubilité de réaction  $j$ .

$\Delta_r G_j$  [J/mol] : l'enthalpie libre de la réaction  $j$ .

L'indice de saturation  $SI_j = \ln \frac{IAP_j}{Ksp_j}$  contrôle le signe de la réaction. Si  $IAP_j = Ksp_j$ , on a  $SI_j = 0$ , la solution est à l'équilibre. Si  $SI_j < 0$ , la solution est sous-saturée par rapport au solide intervenant dans la réaction  $j$ , le solide dissout (la réaction se produit de gauche à droite). Si  $SI_j > 0$ , la solution est sur-saturée par rapport au solide intervenant dans la réaction  $j$ , le solide précipite (la réaction se produit de droit à gauche). Pourtant, dans le cas  $SI_j > 0$ , s'il s'agit des phases anhydres du ciment alumineux (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, CA<sub>2</sub>) ou du sulfate de calcium (excepté le gypse), le taux d'avancement de la réaction  $j$  est considérée égale à zéro (c'est-à-dire la précipitation des phases anhydres du ciment, du plâtre et de l'anhydrite est impossible).

L'équation (28) suppose donc une relation proportionnelle du taux d'avancement la de réaction  $j$  avec l'enthalpie libre de réaction correspondante. Le coefficient  $k_j$  est un coefficient surfacique qui tient compte de l'interaction solide-liquide entre des grains solides et la solution poreuse.

### 1.4.5.3 La surface active

Le taux d'avancement défini dans l'équation (28) décrit la dépendance du mécanisme de dissolution – précipitation à l'activité des ions contenant des espèces dans la solution aqueuse. Pourtant, la surface active d'une phase solide est aussi un facteur important de la cinétique d'hydratation, parce que toutes les réactions se trouvent à la surface des différents grains de ciment. En effet, plus le ciment est fin, plus les grains ont la possibilité de réagir avec des molécules d'eau. Dans l'industrie du ciment, cette finesse est caractérisée par la surface spécifique de Blaine [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] ou la surface développée totale de tous les grains contenus dans un gramme de ciment.

En tenant compte de la surface active, on suppose que le taux d'avancement de la réaction  $j$  s'écrit comme suit :

$$R_j = s_{active} k_j RT \ln \frac{IAP_j}{Ksp_j} = \frac{dn_i}{v_i dt} \quad (29)$$

Afin de calculer  $s_{active}$ , il faut émettre plusieurs hypothèses sur les réactifs (phases anhydres du ciment + sulfate de calcium) d'une part et sur les produits d'hydratation (hydrates) d'autre part. Certaines données telles que la granulométrie des matériaux utilisés sont aussi nécessaires pour le calibrage des paramètres ( $k_j$  et  $Ksp_j$ ).

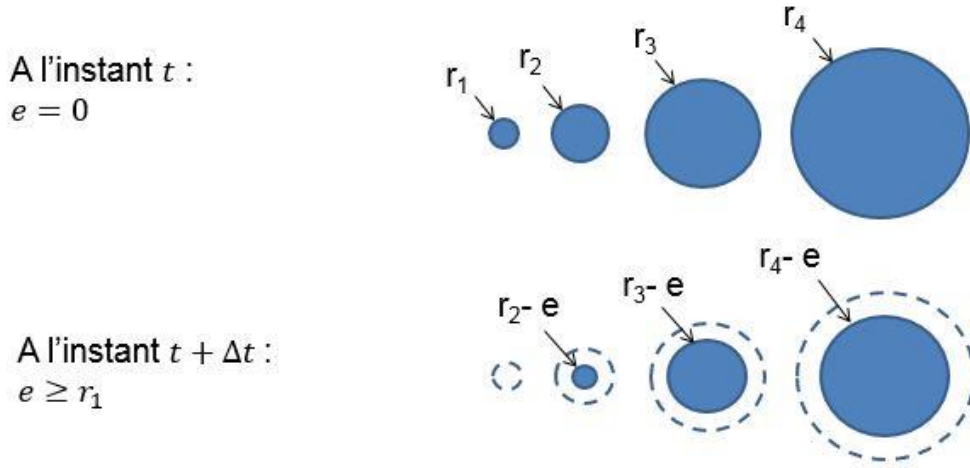
- Pour les réactifs

La distribution volumique de taille des particules de chaque réactif est exprimé en termes de  $\frac{dV}{d\log(r)}$  par rapport au rayon des particules. Cette courbe de granulométrie peut être obtenue via l'expérimentation (la diffraction laser par exemple). Le volume cumulé des particules est calculé comme suit :

$$V(R) = \int_0^R \frac{dV}{d\log(r)} d\log(r) = \int_0^R \frac{dV}{d\log(r)} \frac{dr}{r \ln(10)} \quad (30)$$

Dans ce modèle, nous avons calculé pour un volume total de particules réactives unitaire, donc  $V(R_{max}) = 1$

Pour tenir compte de la réactivité de surface, il est supposé que le milieu granulaire est représenté par un assemblage de sphères, comme illustré sur la [Figure 1.18](#).



**Figure 1.18** : Représentation schématique de l'hypothèse de dissolution des réactifs

Soit  $n_b(R)$  le nombre de sphères dont le rayon est inférieur à  $R$ . Leur volume cumulé peut être calculé par :

$$V(R) = \int_{r=0}^{r=R} \frac{4}{3} \pi r^3 dn_b(r) = \int_0^R \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{dn_b(r)}{dr} dr = \int_0^R \frac{dV}{d \log(r)} r \ln(10) \quad (31)$$

Il est donc possible d'exprimer  $\frac{dn_b(r)}{dr}$  sous la forme suivante :

$$\frac{dn_b(r)}{dr} = \frac{dV}{d \log(r)} \frac{3}{4} \frac{1}{\pi} \frac{1}{r^4} \ln(10) \quad (32)$$

À chaque instant  $t$ , on considère que tous les grains solides perdent une épaisseur  $e$  de manière uniforme, donc les grains ayant le rayon  $r < e$  sont dissous totalement. Ainsi, on peut calculer la quantité de réactifs non dissous  $m_{ndis}$  en utilisant l'expression suivante :

$$m_{ndis} = \rho \int_e^{R_{max}} \frac{dn_b(r)}{dr} \frac{4}{3} \pi (r - e)^3 dr \quad (33)$$

Où  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] est la masse volumique des grains.

La masse initiale des réactifs  $m_0$ , quant à elle, est :

$$m_0 = \rho \int_0^{R_{max}} \frac{dn_b(r)}{dr} \frac{4}{3} \pi r^3 dr \quad (34)$$

On voit ainsi apparaître un ratio de masse en fonction de l'épaisseur dissoute  $e$  :

$$f(e) = \frac{m_{ndis}}{m_0} \quad (35)$$



De plus, en connaissant  $\frac{dn_b(r)}{dr}$ , avec l'hypothèse de contacts entre grains négligés, la surface active du solide étant en équilibre avec la solution aqueuse à l'instant  $t$  peut être déterminée comme suit :

$$s_{active} = \int_e^{R_{max}} \frac{dn_b(r)}{dr} 4 \pi (r - e)^2 dr \quad (36)$$

Par conséquent, on peut définir une fonction surfacique volumique en fonction de  $e$  :

$$g(e) = \frac{s_{active}}{m_{ndis}/\rho} = \frac{\int_e^{R_{max}} \frac{dn_b(r)}{dr} 4 \pi (r - e)^2 dr}{\int_e^{R_{max}} \frac{dn_b(r)}{dr} \frac{4}{3} \pi (r - e)^3 dr} \quad (37)$$

Il faut souligner que la détermination des fonctions  $f(e)$ ,  $g(e)$  est réalisée à partir de la connaissance des courbes de granulométrie du ciment et de la source du sulfate de calcium (le plâtre dans notre étude).

En combinant les équations (33), (36), (37), la surface active des réactifs est liée à la quantité de réactifs non dissous comme suit :

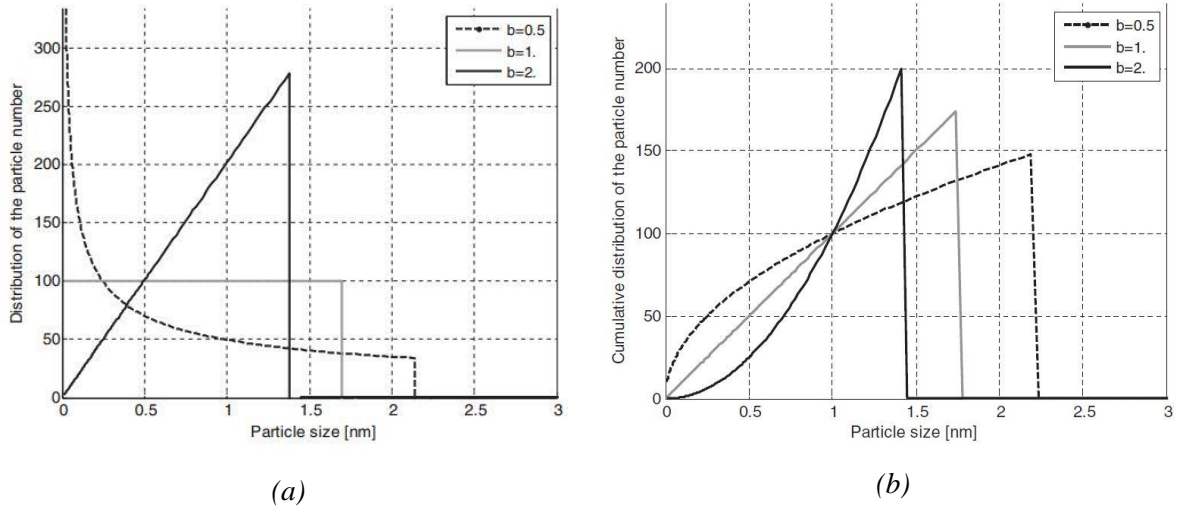
$$s_{active} = \frac{m_{ndis}}{\rho} \times g[f^{-1}(\frac{m_{ndis}}{m_0})] = V_{ndis} \times h(\frac{m_{ndis}}{m_0}) \quad (38)$$

Au cours de l'hydratation, la surface active varie en fonction de la quantité de solides non dissous  $m_{ndis}$ , celle qui est calculée à partir des réactions d'hydratation.

- Pour les hydrates

À la différence du cas des réactifs, pour les hydrates, la distribution de la taille des particules est inconnue et varie en fonction du temps. Dans ce cas-là, nous avons deux degrés de liberté : le nombre de particules et leur rayon. Pour trouver la solution, il est nécessaire d'émettre une hypothèse de la distribution de tailles des particules. Dans ce modèle, une loi simple liant le nombre de particules à leur rayon est supposée comme suit:

$$\frac{dn_b^*(r)}{dr} = a \times r^b \quad (39)$$



**Figure 1.19** : (a) La distribution du nombre de particules des solides précipités en fonction de  $b$  et (b) le nombre cumulé des particules (Georgin & Prud'homme, 2015)

Comme l'indique la [Figure 1.19](#), cette relation suppose une distribution des cristaux des hydrates formés : soit de nombreux petits cristaux sont privilégiés à se former ( $b = 0,5$ ), soit de moins nombreux grands cristaux sont privilégiés à se former ( $b = 2$ ). Lorsque  $b = 1$ , on suppose une distribution homogène de la taille des particules. Pourtant, cette hypothèse n'est pas mise en évidence par l'expérimentation. Par conséquent, des investigations expérimentales sont nécessaires pour la détermination de la distribution réelle de la taille des particules des solides précipités. Dans le cadre de cette étude, la valeur  $b = 1$  a été choisie.

Pour un solide précipité  $p$  intervenant dans la réaction  $j$ , sa quantité  $m_p^j$  peut être calculée en connaissant le taux d'avancement  $R_j$ . De plus, elle peut s'exprimer comme suit :

$$m_p^j = \rho_p^j \int_0^{R_{max}^*} \frac{dn_b^*(r)}{dr} \frac{4}{3} \pi r^3 dr \quad (40)$$

Où  $R_{max}^*$  est le rayon du grain le plus gros et  $\rho_p^j$  est la densité du solide précipité  $p$  intervenant dans la réaction  $j$ .

À l'aide de l'hypothèse (39), le rayon  $R_{max}^*$  peut être déterminé :

$$R_{max}^* = \sqrt[b+4]{\frac{3m_p^j(b+4)}{4a\pi\rho_p^j}} \quad (41)$$

L'activité de la surface est exprimée comme suit :

$$s_{active} = \int_0^{R_{max}^*} \frac{dn_b^*(r)}{dr} 4 \pi r^2 dr \quad (42)$$

Nous avons donc :

$$S_{active} = \frac{4\pi a}{b+3} (R_{max}^*)^{b+3} \quad (43)$$

En substituant  $R_{max}^*$  par l'expression dans l'équation (41), nous avons :

$$S_{active} = \frac{4\pi a}{b+3} \left( \frac{3m_p^j (b+4)}{4a\pi\rho_p^j} \right)^{b+3} \quad (44)$$

Identiquement, soit la surface spécifique  $s_{ref}$  correspond à la surface du solide précipité  $p$  pour une quantité de référence  $m_{ref}$ . Nous avons :

$$s_{ref} = \int_0^{R_{ref}} \frac{dn_b^*(r)}{dr} 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi a}{b+3} (R_{ref})^{b+3} \quad (45)$$

Où :

$$R_{ref} = \sqrt[b+4]{\frac{3m_{ref}(b+4)}{4\rho a\pi}} \quad (46)$$

Finalement, nous obtenons :

$$S_{active} = s_{ref} \left( \frac{R_{max}^*}{R_{ref}} \right)^{b+3} = s_{ref} \left( \frac{m_p}{m_{ref}} \right)^{\frac{b+3}{b+4}} \quad (47)$$

En connaissant  $R_j$ , la quantité d'une espèce (réactifs, hydrates, ions) dans 1 m<sup>3</sup> de matériaux est calculée comme suit :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j v_j R_j \quad (48)$$

Où  $v_j$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction  $j$ , qui suit la convention de signe définie dans l'équation (23). La somme est effectuée sur toutes les réactions dans lesquelles intervient l'espèce  $i$ .

En conclusion, le modèle cinétique repose sur les hypothèses suivantes :

- la proportionnalité du taux d'avancement  $R_j$  à l'enthalpie libre de réaction, en tenant compte de la surface active ;
- la réduction homogène de l'épaisseur des grains solides sphériques au cours de l'hydratation ;
- la distribution du nombre de particules des hydrates précipités en fonction de leur rayon.

Pour utiliser ce modèle, il nécessite à calibrer les paramètres suivants : les produits de solubilité  $Ksp_j$  et les constants de vitesse  $k_j$  de chaque réaction de dissolution/précipitation.

Dans la partie suivante, nous allons présenter la validité du modèle cinétique via la comparaison avec des résultats expérimentaux sur un système CAC -  $\overline{C\bar{S}H}_x$  dans une solution diluée.

#### 1.4.5.4 Résultat sur un système CAC- $\overline{C\bar{S}H}_x$ dans une solution diluée

Un liant ettringitique composé de 75 % de CAC et de 25 % de plâtre en masse a été mis dans une solution diluée avec un ratio E/L = 20 (10 g de liant ettringitique et 200 g d'eau). L'expérimentation consiste à mesurer la conductivité et le pH de la solution. Afin de calibrer les paramètres du modèle, les résultats de la mesure de conductivité ont été utilisés.

La conductivité d'une solution, notée  $Cd$  et exprimée en siemens par mètre [S/m], est sa capacité de conduire le courant. Elle donne des informations importantes sur la minéralisation de l'eau. En effet, plus la solution contient d'ions, plus elle est conductrice d'électricité. La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre et est calculée comme suit :

$$Cd = \sum_i Cd_i \quad (49)$$

$Cd_i$  [S/m] est la conductivité ionique de l'ion  $i$  :

$$Cd_i = \lambda_i \cdot C_i^* \quad (50)$$

Où  $\lambda_i$  [ $mS \cdot m^2/mol$ ] est la conductivité ionique molaire de l'ion  $i$ . La valeur de cette dernière à 25 °C est donnée dans le tableau suivant :

**Tableau 1.4** : La conductivité ionique molaire de quelques ions

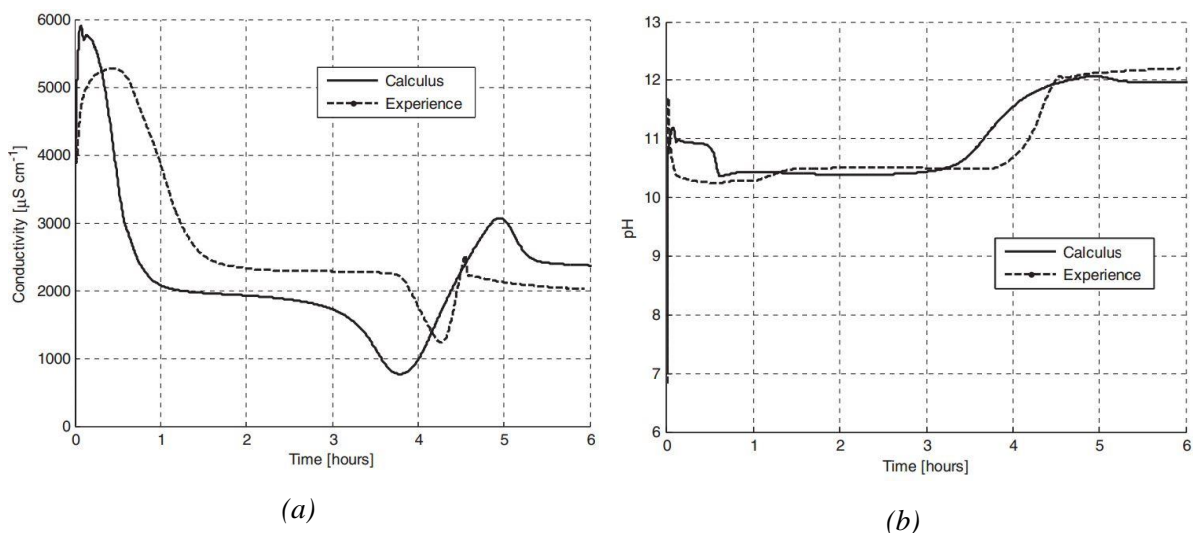
Ion	$\lambda_i$ [ $mS \cdot m^2/mol$ ]
$H_3O^+$	35,0
$OH^-$	19,8
$Ca^{2+}$	11,9
$SO_4^{2-}$	16,0
$Al(OH)_4^-$	1,7

La conductivité mesurée étant généralement en [mS/cm], la formule de calcul de la conductivité est donc :

$$Cd = (35 C_{H_3O^+} + 19,8 C_{OH^-} + 11,9 C_{Ca} + 16 C_{SO_4^{2-}} + 1,7 C_{Al}) * 10 \quad (51)$$

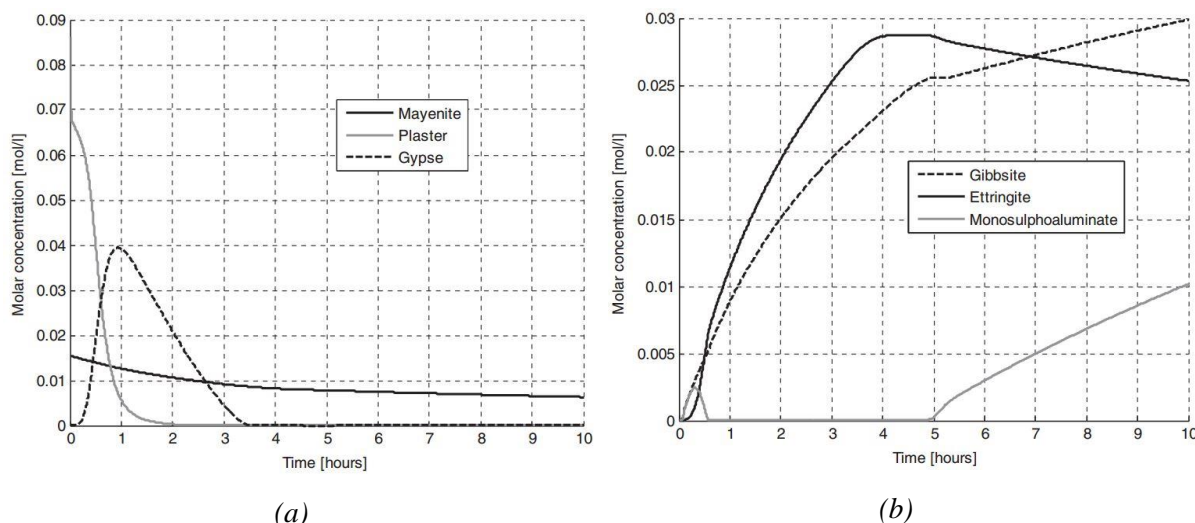
Concernant la modélisation, le solveur ODE15s de Matlab a été utilisé. Les inconnus sont la concentration des espèces (réactifs, hydrates, ions) en solution. Pour les calculer, l'équation (48) a été utilisée, en tenant compte de l'expression des taux d'avancement par l'équation (29). De plus, les valeurs des paramètres  $k_j$  et  $Ksp_j$  retenues sont regroupées dans l'Annexe 3.

Les résultats expérimentaux ainsi que ceux de la simulation sur la conductivité et le pH sont présentés sur la *Figure 1.20*. En effet, ils sont collectés jusqu'à 24 heures après le mélange avec de l'eau mais ils ne sont présentés que pour une période plus courte (jusqu'à 6 - 10 heures). Ce choix est dû à une prise rapide des liants ettringitiques, qui peut se produire dans moins d'une heure sous les conditions normales (*Singh & Middendorf, 2007*).



**Figure 1.20 :** Comparaison de l'expérimentation et du modèle sur le suivi de la conductivité (a) et du pH (b) (*Georgin & Prud'homme, 2015*)

L'allure de la courbe expérimentale de la conductivité ne permet pas une calibration parfaite, pourtant, la cinétique est bien reproduite. De plus, un bon accord entre la prédiction du modèle cinétique et le résultat expérimental du pH confirme la validité de l'approche choisie. En fin, la valeur ajoutée du modèle porte sur le suivi de l'évolution des phases au cours de l'hydratation. Comme illustré sur la *Figure 1.21*, l'utilisation du modèle cinétique permet de décrire la dissolution de la mayénite et du plâtre, la précipitation de l'ettringite et de la gibbsite jusqu'à l'épuisement du sulfate de calcium et la précipitation du monosulfoaluminate de calcium.



**Figure 1.21** : Prédiction du modèle cinétique sur la dissolution des phases anhydres (a) et la précipitation des phases hydratées (b)

En conclusion, les résultats obtenus via le modèle cinétique en solution sont cohérents avec des mesures expérimentales. De plus, ce modèle permet de décrire la cinétique de dissolution des phases anhydres du ciment alumineux et du plâtre, ainsi que de suivre la formation des hydrates. Cette approche permet de prendre en compte de différentes minéralogies du CAC et de l'effet de la température. Dans le deuxième chapitre, un modèle d'hydratation en milieu poreux sera développé sur la base du modèle cinétique de l'hydratation en solution.

## 1.5 Modélisation des transferts hydriques en milieux poreux

Le matériau étudié dans cette thèse étant poreux, la connaissance des mécanismes des transferts hydriques au sein de son réseau poreux est indispensable afin de modéliser correctement son évolution au jeune âge et sa durabilité.

### 1.5.1 Mécanismes des transferts hydriques

L'exposition d'une structure en béton à une humidité relative environnante inférieure à celle régnant au sein du matériau est à l'origine d'un déséquilibre hygrométrique. Ce déséquilibre se traduit par un mouvement de l'eau de l'intérieur du matériau vers l'extérieur, conduisant au séchage de celui-ci. La prise en compte du transport de l'eau au sein du béton est d'une grande importance pour les matériaux à matrice cimentaire. En effet, la teneur en eau affecte considérablement l'évolution des déformations de retrait. En outre, le séchage s'accompagne généralement d'effets structuraux, du fait du gradient de déformations induit. Ainsi, la connaissance des mécanismes du séchage est primordiale.

Dans un matériau cimentaire, plusieurs phénomènes de perméation, diffusion, adsorption – désorption et condensation – évaporation sont mis en jeu. Ils dépendent de l'humidité relative interne du matériau. Les mécanismes de transport de l'humidité dans les matériaux cimentaires peuvent être distingués en quatre modes (*Baroghel-Bouny, 1994; Xi, Bazant, Molina, & Jennings, 1994; Zhang, 2014*).

### 1.5.1.1 Le transport par capillarité

Le transport par capillarité (la perméation) désigne l'écoulement de l'eau liquide sous un gradient de pression capillaire à travers un matériau poreux. Il se produit lorsque la phase liquide reste continue. C'est le cas dans des hautes humidités relatives, lorsque les pores capillaires sont quasiment remplis d'eau. Dès que le matériau est exposé au séchage, les pores en surface désaturent, le transport est établi à travers la phase liquide dans l'espace poreux. Au début du séchage, lorsque la phase capillaire reste continue et que la perméabilité relative à l'eau liquide est encore relativement forte, le transport par capillarité est prédominant.

### 1.5.1.2 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est provoquée par le gradient de concentration, les molécules d'eau tendent à se déplacer depuis des zones de concentration élevée vers celles de faible concentration. Il existe deux phénomènes réduisant la diffusion moléculaire : la collision entre des molécules d'eau et l'échange de molécules avec la couche d'eau adsorbée à la paroi des pores (*Zhang, 2014*). Lorsque l'humidité relative dépasse une valeur seuil, un ménisque se forme à chaque extrémité des cols reliant les pores. Dans cette condition, le transfert d'humidité devient un processus d'évaporation – condensation au niveau des ménisques. Ce type de diffusion est dominant pour des pores de dimensions de 50 nm à 10 µm (*Xi et al., 1994*), ce qui correspond à la taille des pores capillaires (cf. paragraphe 1.3.3.2)

### 1.5.1.3 La diffusion Knudsen

Le processus de Knudsen a lieu dans le cas où le transfert de molécules de vapeur d'eau prend place dans des pores dont les dimensions sont égales ou plus petites que le libre parcours moyen des molécules d'eau. Ce dernier vaut 65 nm à la pression atmosphérique et à la température ambiante (20 °C) (*Jennings, 1988*). Selon la classification des pores dans le *Tableau 1.2*, la diffusion Knudsen a lieu dans les pores de gel et partiellement dans les pores capillaires. Les collisions entre les molécules et celles contre les parois des pores constituent la principale source de résistance à cette diffusion.

### 1.5.1.4 La diffusion surfacique

Ce mécanisme a lieu principalement lorsque l'eau présente est essentiellement adsorbée sur la paroi des pores, ce qui est le cas lorsque l'humidité relative est faible. Il est gouverné par les sauts de molécules entre les sites d'adsorption.

En effet, la diffusion moléculaire est beaucoup plus rapide que la diffusion Knudsen et la diffusion surfacique. Par conséquent, les recherches dans la littérature s'intéressent généralement à la diffusion moléculaire. L'illustration de différents processus de diffusion est présentée dans la *Figure 1.22*.

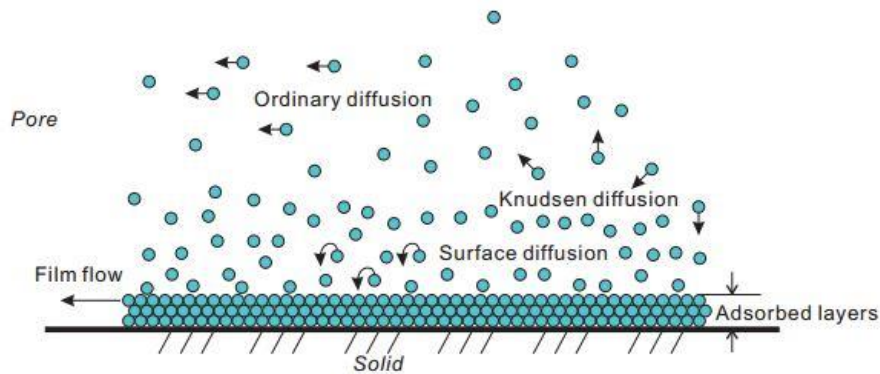


Figure 1.22 : Représentation de différents processus de diffusion (tiré de (Zhang, 2014))

## 1.5.2 État de l'art sur les modèles de transferts hydriques

### 1.5.2.1 Approches de modélisation

La modélisation des transferts hydriques en milieux poreux peut s'effectuer à partir de deux grandes approches (Mchirgui, 2012).

*La méthode d'homogénéisation* : à l'échelle microscopique, les matériaux poreux ont une structure très complexe. Il est donc très difficile de prédire les transferts par une description fine de la microstructure du matériau. La méthode d'homogénéisation permet de remplacer le milieu hétérogène à l'échelle microscopique par un milieu homogène équivalent à l'échelle macroscopique. Les équations régissant la physique dans le milieu hétérogène à l'échelle microscopique sont remplacées par des équations valables dans le milieu homogène équivalent, de sorte que le comportement global du milieu hétérogène soit équivalent au comportement du milieu homogène associé au niveau macroscopique.

*L'approche macroscopique* : le milieu poreux, hétérogène à l'échelle microscopique, est assimilé à une superposition des milieux continus à l'échelle macroscopique. Les différentes phases (solides, liquides, gazeuses) sont supposées occuper tout l'espace géométrique et sont caractérisées par des champs continus de variables qui représentent une valeur moyenne sur un volume élémentaire représentatif (VER). Cette approche permet de s'affranchir de la caractérisation précise de la microstructure du matériau. La méthode généralement utilisée consiste à résoudre un système d'équations couplées.

Par la suite, un état de l'art sur les modèles de transferts hydriques de l'approche macroscopique est abordé.

### 1.5.2.2 Modélisation macroscopique des transferts hydriques

Philip et De Vries (1957) sont parmi les premiers auteurs à décrire les transferts hydriques en milieu poreux (dans les sols en particulier). Ils ont décrit les transferts d'humidité sous forme liquide et vapeur en les considérant comme des phénomènes de diffusion généralisant la loi de Darcy et la loi de Fick. Pour la phase liquide, le coefficient de transport est relié à une perméabilité et à la courbe de pression capillaire. Pour la phase gazeuse, ils considèrent un mouvement purement diffusif de la vapeur d'eau à partir du gradient de sa masse volumique. Moyne (1987) est l'un des premiers à



prendre en compte le mouvement darcéen du mélange gazeux qui se compose d'air sec et de vapeur d'eau.

Concernant les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires, plusieurs modèles ont été développés. *Bažant et Najjar (1971)* utilisent une équation de diffusion non linéaire, où le coefficient de diffusion  $D$  (diffusivité hydrique) est une fonction de la teneur en eau ou de l'humidité relative. Cette approche est reprise dans les modèles plus récents des transferts d'humidité, comme (*Leivo & Rantala, 2005; West & Holmes, 2005*). De plus, beaucoup d'auteurs, par exemple *Perrin, Bouny, et Chemloul (1998)*, utilisent cette approche pour déterminer la valeur du coefficient de la diffusivité hydrique  $D$  à partir des résultats expérimentaux obtenus sur des pâtes de ciment durcies. Pourtant, ce coefficient regroupe à la fois les mouvements de vapeur d'eau et d'eau liquide. Il est donc difficile d'évaluer l'importance de chaque phénomène à partir de ce seul coefficient. Pour le faire, *Mainguy (1999); Mainguy, Coussy, et Baroghel-Bouny (2001)* ont développé un modèle multiphasique où les transferts d'humidité sont décrits par les mouvements de la phase gazeuse et de l'eau liquide. La phase gazeuse est constituée d'un mélange de deux constituants : l'air sec et la vapeur d'eau. La pression du mélange n'est pas forcément constante. Bien que l'hypothèse d'une pression de gaz constante soit largement utilisée dans des travaux précédents, ceux-ci montrent qu'il est nécessaire d'effectuer la modélisation à une pression de gaz non constante pour parvenir à rendre compte des cinétiques de séchage observées expérimentalement. De plus, l'importance et la contribution de différents modes de transport de l'eau sont également clarifiées: seuls les mouvements d'eau liquide par capillarité contribuent significativement, à long terme, au séchage des bétons faiblement perméables.

### 1.5.3 Modèle complet de séchage en isotherme

Ce modèle a été développé par *Mainguy (1999)*.

#### 1.5.3.1 Hypothèses générales

Différentes hypothèses classiques sont émises afin de simplifier le modèle de transfert hydrique :

- La phase gazeuse est un mélange de deux gaz parfaits : air sec (pression partielle  $p_a$ ) et vapeur d'eau (pression partielle  $p_v$ ). Le mélange est considéré comme idéal, ce qui implique que la pression totale de gaz  $p_g = p_a + p_v$
- Le squelette solide est considéré comme indéformable ( $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ )
- La phase liquide est incompressible ( $\frac{\partial \rho_l}{\partial t} = 0$ ) et constituée d'eau pure.
- Les forces de gravité n'interviennent pas.
- Les transferts hydriques sont isothermes à 20 °C.

Dans la suite, le développement du modèle est basé sur l'existence d'un volume élémentaire représentative (VER) qui rend possible la représentation des phénomènes principaux observés pendant le séchage par la méthode d'homogénéisation. En supposant l'existence d'un tel VER qui occupe un volume infinitésimal macroscopique  $d\Omega$ , le milieu poreux est considéré, à l'échelle macroscopique, comme la superposition de trois milieux continus : le squelette, supposée rigide, la phase de l'eau liquide (nommé  $l$ ), et la phase gazeuse (nommé  $g$ ). La dernière est un air humide constitué par la vapeur d'eau (nommé  $v$ ) et l'air sec (nommé  $a$ ).

### 1.5.3.2 Conservation de la masse dans un milieu partiellement saturé

Le principe de la conservation de la masse pour chaque phase (eau liquide, eau vapeur, air) est exprimé :

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} = -div(\mathbf{w}_l) - \dot{m}_{lv} \quad (52)$$

$$\frac{\partial m_v}{\partial t} = -div(\mathbf{w}_v) + \dot{m}_{lv} \quad (53)$$

$$\frac{\partial m_a}{\partial t} = -div(\mathbf{w}_a) \quad (54)$$

Où  $\mathbf{w}_i$  [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ] est le vecteur massique (ou flux massique) du constituant  $i$  ( $i = l, v, a$ ), de sorte que  $\mathbf{w}_i dt d\Omega$  représente les échanges de masse du constituant  $i$  entre l'intérieure et l'extérieure du volume élémentaire  $d\Omega$  pendant le temps  $dt$  ;  $\dot{m}_{lv}$  [ $kg/(m^3 \cdot s)$ ] représente le taux d'évaporation.

La masse volumique apparente  $m_i$  [ $kg/m^3$ ] de chaque phase est liée à la porosité totale  $\phi$  [ $m^3/m^3$ ], au degré de saturation  $S_i$  [ $m^3/m^3$ ] et à la masse volumique  $\rho_i$  [ $kg/m^3$ ] par les expressions suivantes :

$$m_l = \rho_l \phi S_l \quad (55)$$

$$m_v = \rho_v \phi (1 - S_l) \quad (56)$$

$$m_a = \rho_a \phi (1 - S_l) \quad (57)$$

### 1.5.3.3 Loi des gaz parfaits

Les constituants de la phase gazeuse (vapeur d'eau et air sec) sont considérés comme des gaz parfaits. Ils doivent satisfaire la loi des gaz parfaits qui permet de lier les masses volumiques aux pressions partielles ( $j = v, a$ ) :

$$p_j M_j = RT \rho_j \quad (58)$$

Où  $p_j$  [ $Pa$ ],  $M_j$  [ $kg/mol$ ] sont respectivement la pression partielle et la masse molaire de constituant  $j$ .

### 1.5.3.4 L'équilibre liquide – vapeur et effets capillaires

Considérons un milieu poreux dont l'espace poreux est occupé par deux fluides immiscibles. L'équilibre mécanique de l'interface entre ces deux fluides se traduit par la loi de Young – Laplace :

$$p_c = p_n - p_m = \frac{\sigma}{r_c} \quad (59)$$

Où  $p_n$  [Pa],  $p_m$  [Pa] sont respectivement la pression de la phase non mouillante et mouillante ;  $\sigma$  [N/m] est la tension de la surface et  $1/r_c$  [ $m^{-1}$ ] est la courbure. La différence entre les pressions,  $p_c = p_n - p_m$ , est appelée la pression capillaire.

Dans le cas où l'espace poreux est partagé entre l'eau liquide et le gaz (vapeur + air sec), l'eau liquide est considérée comme la phase mouillante et le gaz est la phase non mouillante. De plus, l'interface eau liquide – vapeur est supposée sphérique de rayon  $r_m$ , la courbure étant  $\frac{1}{r_c} = \frac{2}{r_m}$ . La loi de Young - Laplace s'écrit alors :

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\gamma_{lv}}{r_m} \quad (60)$$

En outre, l'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau est régi par l'égalité de leur potentiels massiques de Gibbs (ou enthalpies libres massiques).

$$g_v(p_v, T) = g_l(p_l, T) \quad (61)$$

Par différentiation de (61) et par l'égalité de Gibbs – Duhem  $dg = \frac{1}{\rho} dp - sdT$ , on obtient en condition isotherme :

$$\frac{dp_v}{\rho_v} = \frac{dp_l}{\rho_l} \quad (62)$$

En remplaçant la masse volumique de la vapeur d'eau par son expression donné par la loi des gaz parfaits (58), on a :

$$\frac{\rho_l RT}{M_v} d(\ln(p_v)) = dp_l \quad (63)$$

L'équation (63) est intégrée par rapport à un état de référence qui correspond à un équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau sans effet capillaire en milieu ouvert, c'est-à-dire que l'interface liquide-gaz est plane. Dans ce cas,  $p_l^{ref} = p_{atm}$  et la pression de la vapeur et égale à la pression de vapeur saturante  $p_v^{ref} = p_{vs}(p_{atm}, T)$ . Ainsi, on a :

$$\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right) = p_l - p_{atm} \quad (64)$$

En combinant les équations (60) et (64), on aboutit à la loi Kelvin (modifiée) :

$$\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right) = -p_c + p_g - p_{atm} \quad (65)$$

Dans l'équation (65), le rapport  $\frac{p_v}{p_{vs}}$  est défini comme l'humidité relative, noté  $h$ . En faisant varier  $h$  sous conditions isothermes et pour une pression totale de gaz constante (égale à la pression atmosphérique), la masse d'un matériau poreux varie. En effet, une augmentation de  $h$  conduit à une condensation de vapeur d'eau (adsorption), tandis qu'une diminution de  $h$  induit une évaporation de l'eau liquide (désorption). Les courbes donnant la variation de masse par rapport à

un état de référence en fonction de  $h$  sont appelées isothermes d'adsorption ou de désorption. Elles peuvent être tracées dans le plan humidité relative ( $h$ ) – degré de saturation en eau liquide ( $S_l$ ).

D'autre part, une étude thermodynamique (Coussy, 2004) démontre que, sous condition isotherme et à l'échelle macroscopique, la pression capillaire définie précédemment est une fonction du degré de saturation en eau liquide  $S_l$  :

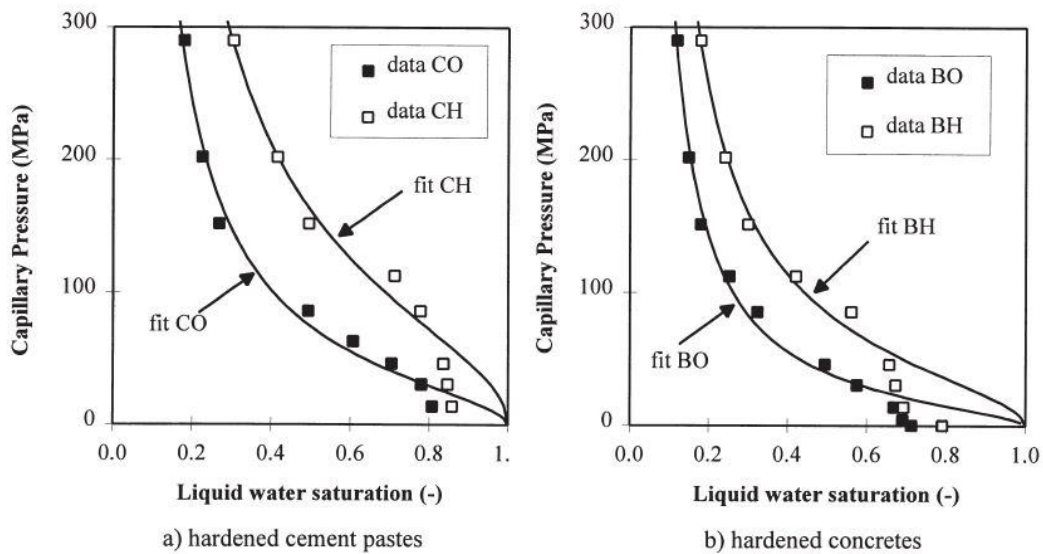
$$p_g - p_l = p_c(S_l) \quad (66)$$

Pour le problème de séchage, la pression de la phase gazeuse est souvent supposée d'être constante et égale à la pression atmosphérique  $p_g = p_{atm}$ . L'équation (64) est donc simplifiée à la loi connue de Kelvin :

$$p_c(S_l) = p_g - p_l = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln(h) \quad (67)$$

### 1.5.3.5 Courbe de pression capillaire

À partir de l'isotherme de désorption, il est possible d'exprimer la pression capillaire en fonction du degré de saturation en utilisant la relation (67). La courbe correspondante est appelée courbe de pression capillaire. Par exemple, ces courbes sont représentées sur la *Figure 1.23* pour différents pâtes de ciment et de béton.



**Figure 1.23** : Courbes de pression capillaire en fonction du degré de saturation pour différents pâtes de ciment et bétons (Baroghel-Bouny, Mainguy, Lassabatere, & Coussy, 1999)

Afin de reproduire des courbes expérimentales ci-dessus, une fonction analytique de  $p_c(S_l)$  a été utilisée. Cette dernière, valable pour un matériau déjà mûré, est proposée par Van Genuchten (1980) :

$$p_c(S_l) = a(S_l^{-b} - 1)^{1-1/b} \quad (68)$$

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  permettant le meilleur calage pour les matériaux testés sont résumées dans le *Tableau 1.5*.

**Tableau 1.5** : Paramètres de la fonction  $p_c(S_l)$  pour différents types de béton (Mainguy, 1999)

Matériau	BO	CO	BH	CH
Paramètre $a$ [MPa]	18,6237	37,5479	46,9364	96,2837
Paramètre $b$ [-]	2,2748	2,1684	2,0601	1,9540

### 1.5.3.6 Transport de l'eau liquide

Le mouvement des phases liquide et gazeuse peut être décrit par la loi de Darcy :

$$\mathbf{w}_l = -\rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \mathbf{grad}(p_l) \quad (69)$$

Dans cette équation,  $\kappa [m^2]$  est la perméabilité intrinsèque du matériau poreux indépendant des phases occupant le réseau poreux,  $\eta_l [Pa \cdot s]$ ,  $k_{rl}(S_l) [-]$  et  $p_l [Pa]$  sont respectivement la viscosité dynamique, la perméabilité relative et la pression associée à la phase eau liquide.

### 1.5.3.7 Transport des constituants gazeux

Le flux massique de chaque constituant gazeux ( $j = v, a$ ) est attribué aux gradients de pression de gaz (flux convectif  $\mathbf{w}_j^c$ ) ainsi qu'aux gradients de concentration (flux diffusif  $\mathbf{w}_j^d$ ) :

$$\mathbf{w}_j = \mathbf{w}_j^c + \mathbf{w}_j^d \quad (70)$$

En premier lieu, les flux convectifs sont gouvernés par la loi de Darcy qui s'écrit :

$$\mathbf{w}_j^c = -\rho_j \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \mathbf{grad}(p_g) \quad (71)$$

Le terme  $k_{rg}(S_l) [-]$  est la perméabilité relative à la phase gazeuse. Comme la perméabilité relative à la phase liquide  $k_{rl}(S_l)$ , elle est également comprise entre 0 et 1.

En second lieu, les flux diffusifs suivent la loi de Fick (en condition isotherme) :

$$\mathbf{w}_j^d = -\rho_j \frac{D}{F_j} \mathbf{grad}F_j \quad (72)$$

$D [m^2/s]$  est le coefficient de diffusion effectif du béton pour le mélange « vapeur d'eau + air sec » et  $F_j [-]$  est la fraction molaire de constituant  $j = v, a$ .

De plus, en supposant que la phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits, la pression  $p_g$  est donc simplement la somme des pressions de ses constituants :

$$p_g = p_v + p_a ; p_v = F_v p_g ; p_a = F_a p_g \quad (73)$$

À partir de (70), (71), (72) et de la loi de gaz parfait (58), le flux massique de chacun des constituants gazeux est donné par la relation suivante ( $j = v, a$ ):

$$w_j = -\frac{M_j p_j}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \mathbf{grad}(p_g) - \frac{M_j p_g}{RT} D \mathbf{grad} \frac{p_j}{p_g} \quad (74)$$

### 1.5.3.8 Définition des paramètres de transfert hydrique

La mesure expérimentale de la perméabilité relative au gaz et au liquide des matériaux à base cimentaires est complexe. Par conséquent, des expressions analytiques permettant de prévoir ces valeurs, à partir des résultats expérimentaux obtenus plus facilement comme des courbes de rétention d'eau du sol, sont développées dans la littérature. Par exemple, en utilisant le modèle proposé par *Mualem (1976)*, *Van Genuchten (1980)* a obtenue l'expression suivante pour la perméabilité relative à l'eau des sols:

$$k_{rl}(S_l) = \sqrt{S_l} \left[ 1 - \left( 1 - S_l^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (75)$$

Où  $m = \frac{1}{b}$ ,  $b$  est le paramètre apparu dans l'expression analytique (68) de  $p_c(S_l)$  (*Mainguy et al., 2001*).

Dans le cas particulière des matériaux cimentaires, (*Savage & Janssen, 1997*) (cite dans (*Mainguy et al., 2001*)) ont montré la pertinence de (75) pour prendre en compte le mouvement de l'eau liquide dans le béton de ciment Portland non saturé. Par conséquent, cette relation a été utilisée dans de nombreuses études (*Baroghel-Bouny, 2007; Baroghel-Bouny, Thiéry, & Wang, 2011; Ranaivomanana, Verdier, Sellier, Bourbon, & Research, 2013*). En effet, *Zhang, Thiery, et Baroghel-Bouny (2016)* ont recommandé l'utilisation de cette expression dans la modélisation des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires.

De plus, il faut noter que la relation (75) n'est valable que pour l'isotherme d'adsorption, selon la théorie de *Mualem (1976)*. Cependant, du fait de son intérêt pratique du point de vue numérique pour les modèles de séchage, il est couramment associé aux isothermes de désorption (*Ranaivomanana et al., 2013*).

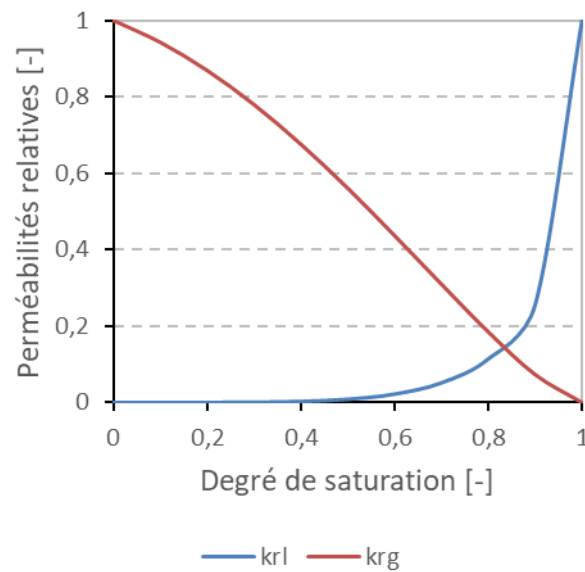
Concernant la phase gazeuse, *Parker, Lenhard, et Kuppusamy (1987)* proposent une expression de la perméabilité relative au gaz basée sur une extension du modèle de *Mualem (1976)* comme suit :

$$k_{rg}(S_l) = \sqrt{(1 - S_l)} \left( 1 - S_l^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \quad (76)$$

L'expression ci-dessus a été appliquée par de nombreux auteurs (*Baroghel-Bouny et al., 1999; Mainguy, 1999*).

En utilisant les deux expressions (75) & (76) et la valeur de  $b$  dans le *Tableau 1.5*, les courbes des perméabilités relatives sont regroupées dans la *Figure 1.24*. Cette dernière met en évidence une relation quasi-linéaire entre la perméabilité relative au gaz et la saturation en eau liquide. En revanche, la perméabilité relative à l'eau varie de manière fortement non-linéaire. En effet, il existe un seuil du degré de saturation sous lequel la phase liquide devient discontinue dans le milieu poreux

(c'est-à dire  $k_{rl} \cong 0$ ) (*Baroghel-Bouny et al., 2011*). Cette valeur est 0,4 pour la pâte CO étudiée dans cette étude.



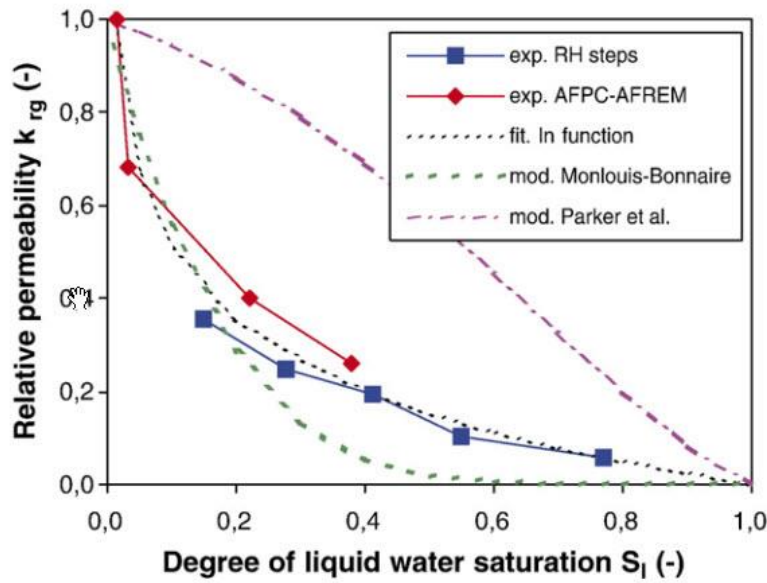
**Figure 1.24** : Perméabilités relatives des phases en fonction du degré de saturation

D'autres auteurs (*Monlouis-Bonnaire, Verdier, & Perrin, 2004; Wardeh & Perrin, 2006*) utilisent des expressions légèrement différemment de celles données par les relations (75) et (76) :

$$k_{rl}(S_l) = S_l^{5,5} \left[ 1 - \left( 1 - S_l^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (77)$$

$$k_{rg}(S_l) = (1 - S_l)^{5,5} \left( 1 - S_l^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \quad (78)$$

Une étude comparative des différentes approches pour calculer  $k_{rl}(S_l)$  a été effectuée par *Baroghel-Bouny (2007)* (*Figure 1.25*)



**Figure 1.25 :** Perméabilité relative au gaz  $k_{rg}(S_l)$  en fonction du degré de saturation selon différentes approches (tiré de (Baroghel-Bouny, 2007))

Le coefficient de diffusion des constituants gazeux  $D$  est donné par la relation :

$$D = D_{va}f(S_l, \phi) \quad (79)$$

$D_{va}(\frac{m^2}{s})$  est le coefficient de diffusion hors milieu poreux donné par *De Vries et Kruger (1966)* :

$$D_{va} = 0,217 \times 10^{-4} \frac{p_{atm}}{p_g} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,88} \quad (80)$$

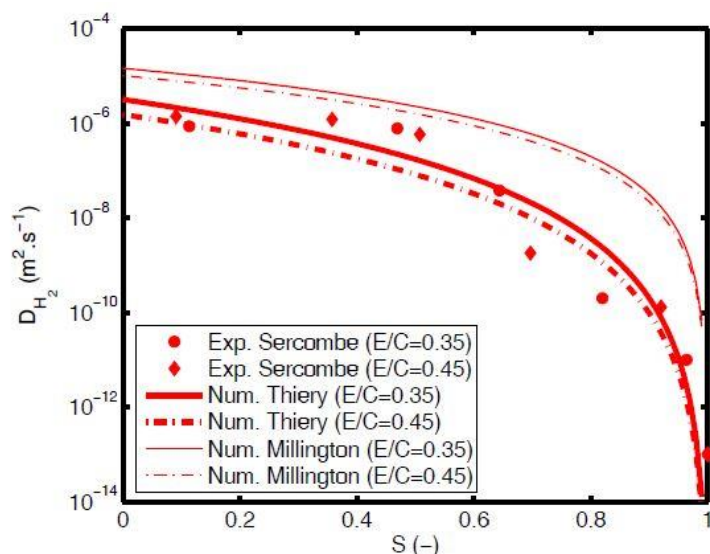
$f(S_l, \phi)$  est le facteur de résistance tenant compte de l'effet de la tortuosité et la réduction de l'espace offerte à la diffusion des constituants gazeux. Une expression de  $f(S_l, \phi)$  a été proposée par *Millington (1959)* et réinterprétée dans la littérature (*Thiery, Baroghel-Bouny, Bourneton, Villain, & Stéfani, 2007; Zhang et al., 2016*):

$$f(S_l, \phi) = \phi(1 - S_l)\phi^{x_D-1}(1 - S_l)^{x_D+1} \quad (81)$$

$x_D$  est un paramètre de matériau. Le terme  $\phi(1 - S_l)$  représente l'espace réservée à la vapeur, tandis que  $\phi^{x_D-1}(1 - S_l)^{x_D+1}$  représente l'effet de la tortuosité et de la connectivité.

*Millington (1959)* a démontré que  $x_D = 4/3$  pour des milieux granulaires comme le sol, milieu qui est beaucoup plus poreux que des matériaux cimentaires. Cette valeur a été reprise par de nombreux auteurs (*Mainguy, 1999; Mainguy et al., 2001*). Cependant, *Thiery et al. (2007)* observent que l'expression (81) conduit à une surestimation du coefficient de diffusion, comme l'illustration de la *Figure 1.26* qui regroupe des mesures du coefficient de diffusion à l'hydrogène pour deux pâtes de ciment de type CEM I avec des rapports E/C différents (*Sercombe, Vidal, Gallé, & Adenot, 2007*).





**Figure 1.26 :** Coefficient de diffusion à l'hydrogène de deux pâtes de ciment CEM I en fonction du taux de saturation (tiré de (Sercombe et al., 2007))

Cette surestimation pourrait être expliquée par le fait que la relation proposée par Millington est à la base calibrée pour des milieux granulaires, pour lesquels la taille des pores est nettement supérieure à celles des pores d'un béton où l'effet Knudsen (lié aux interactions des molécules de gaz avec les parois, lorsque le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur que la taille des pores) n'est pas négligeable (Thiery, 2005; Thiery et al., 2007).

Thiery et al. (2007) réajuste donc la loi de Millington à partir des coefficients de diffusion à l'oxygène et au dioxyde de carbone mesurés sur des mortiers par Papadakis, Vayenas, et Fardis (1991). Ils ont proposé la relation suivante :

$$f(S_l, \phi) = \phi^{2,74}(1 - S_l)^{4,2} \quad (82)$$

L'ajustement proposé montre une meilleure concordance que celle du modèle de Millington entre l'estimation et les résultats expérimentaux effectués par Sercombe et al. (2007).

En raison de l'absence de résultats expérimentaux, cette valeur est prise pour notre étude. Pourtant ce choix est inapproprié parce que la vapeur d'eau se comporte différemment de l'oxygène et du dioxyde de carbone. De plus, chaque matériau a sa propre caractéristique de tortuosité et de connectivité (Zhang et al., 2016).

### 1.5.3.9 Récapitulation du système d'équations

Les équations disponibles sont reportées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.6 :** Récapitulatif du système d'équations du modèle complet de séchage en isotherme

Nature	Formulation	Nombre d'inconnues	Nombre d'équations

Conservation de la masse	$\frac{\partial m_l}{\partial t} = -div(\mathbf{w}_l) - \dot{m}_{lv}$ $\frac{\partial m_v}{\partial t} = -div(\mathbf{w}_v) + \dot{m}_{lv}$ $\frac{\partial m_a}{\partial t} = -div(\mathbf{w}_a)$	<p>7</p> <p><math>m_l, m_v, m_a</math></p> <p><math>\mathbf{w}_l, \mathbf{w}_v, \mathbf{w}_a</math></p> <p><math>\dot{m}_{lv}</math></p>	3
Loi de gaz parfait	$p_j M_j = RT \rho_j$ $j = v, a$	<p>4</p> <p><math>\rho_v, \rho_a, p_v, p_a</math></p>	2
Equilibre chimique eau liquide/vapeur	$\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln(h) = p_l - p_{atm}$ $h = \frac{p_v}{p_{vs}}$	<p>1</p> <p><math>p_l</math></p>	1
Transport Darcéen	$\mathbf{w}_l = -\rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \mathbf{grad}(p_l)$	<p>0</p>	1
Loi de Fick	$\mathbf{w}_j = -\frac{M_j p_j}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \mathbf{grad}(p_g)$ $-\frac{M_j p_g}{RT} D \mathbf{grad} \frac{p_j}{p_g}$ $j = v, a$	<p>1</p> <p><math>p_g</math></p>	2
Pression capillaire	$p_g - p_l = p_c(S_l)$	<p>1</p> <p><math>p_c(S_l)</math></p>	1
Relation $p_c(S_l)$	$p_c(S_l) = a(S_l^{-b} - 1)^{1-1/b}$	<p>1</p> <p><math>S_l</math></p>	1
Relation entre les variables	$m_l = \rho_l \phi S_l$ $m_j = \rho_j \phi (1 - S_l)$ $p_g = p_v + p_a$ $j = v, a$	<p>0</p>	4
Total		<p>15</p>	15

### 1.5.3.10 Système d'équations du modèle complet de séchage en isotherme

À partir des équations disponibles dans le [Tableau 1.6](#), en tenant compte des relations entre des variables, nous pouvons réécrire les équations.

Premièrement, la conservation de la masse d'eau liquide (52), en considérant (55), (69) et les hypothèses ( $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ ;  $\frac{\partial \rho_l}{\partial t} = 0$ ) devient :

$$\rho_l \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} + \text{div} \left( -\rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \mathbf{grad} p_l \right) = -\dot{m}_{l \rightarrow v} \quad (83)$$

En utilisant la relation (66) (ce qui implique  $\mathbf{grad} p_l = \mathbf{grad} p_g - \frac{dp_c}{dS_l} \mathbf{grad} S_l$ ), nous avons :

$$\rho_l \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} + \text{div} \left( -\rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \left( \mathbf{grad} p_g - \frac{dp_c}{dS_l} \mathbf{grad} S_l \right) \right) = -\dot{m}_{l \rightarrow v} \quad (84)$$

Deuxièmement, la conservation de la masse de chaque phase gazeuse ((53), (54)), en tenant compte des expressions (56), (57), de la loi des gaz parfaits (58) et de l'hypothèse  $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ , se réécrit :

$$\frac{M_v}{RT} \phi (1 - S_l) \frac{\partial p_v}{\partial t} - \frac{p_v M_v}{RT} \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_v + \dot{m}_{l \rightarrow v} \quad (85)$$

$$\frac{M_a}{RT} \phi (1 - S_l) \frac{\partial p_a}{\partial t} - \frac{M_a}{RT} \phi p_a \frac{\partial S_l}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_a \quad (86)$$

Ensuite, en tenant compte de (73), le flux massique de chacun des constituants gazeux (74) se réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_v = & \left[ -\frac{p_v M_v}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) - \frac{M_v D}{RT} \left( 1 - \frac{p_v}{p_g} \right) \right] \mathbf{grad} p_v \\ & + \left[ -\frac{p_v M_v}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) + \frac{M_v D}{RT} \frac{p_v}{p_g} \right] \mathbf{grad} p_a \end{aligned} \quad (87)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_a = & \left[ -\frac{p_a M_a}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) - \frac{M_a D}{RT} \left( 1 - \frac{p_a}{p_g} \right) \right] \mathbf{grad} p_a \\ & + \left[ -\frac{p_a M_a}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) + \frac{M_a D}{RT} \frac{p_a}{p_g} \right] \mathbf{grad} p_v \end{aligned} \quad (88)$$

La somme de (84) et (85), en utilisant l'expression de  $\mathbf{w}_v$  dans (87), nous donne :

$$\begin{aligned} & \left( \rho_l - \frac{p_v M_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} + \text{div} \left( \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{dp_c}{dS_l} \mathbf{grad} S_l \right) - \frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t} S_l = -\frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t} + \\ & \text{div} \left\{ \left[ \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) + \frac{p_v M_v}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) + \frac{M_v D}{RT} \left( 1 - \frac{p_v}{p_g} \right) \right] \mathbf{grad} p_v \right\} + \text{div} \left\{ \left[ \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{p_v M_v}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) - \frac{M_v D}{RT} \frac{p_v}{p_g} \right] \mathbf{grad} p_a \right\} \end{aligned} \quad (89)$$

Identiquement, la combinaison de (54), (57), (58), (73) et (88) nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{M_a}{RT} \phi (1 - S_l) \frac{\partial p_a}{\partial t} + \text{div} \left\{ \left[ -\frac{p_a M_a}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) - \frac{M_a D}{RT} \left( 1 - \frac{p_a}{p_g} \right) \right] \mathbf{grad} p_a \right\} \\ - \frac{M_a}{RT} \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} p_a \\ = -\text{div} \left\{ \left[ -\frac{p_a M_a}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) + \frac{M_a D}{RT} \frac{p_a}{p_g} \right] \mathbf{grad} p_v \right\} \end{aligned} \quad (90)$$

Enfin, l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (63) peut être réécrit :

$$\left( 1 - \frac{\rho_l RT}{M_v p_v} \right) \frac{\partial p_v}{\partial t} = -\frac{\partial p_a}{\partial t} + \frac{dp_c}{dS_l} \frac{\partial S_l}{\partial t} \quad (91)$$

Pour récapitulation, les variables retenues sont  $S_l$ ,  $p_v$ ,  $p_a$  avec le système d'équations (89), (90), (91). Elles sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

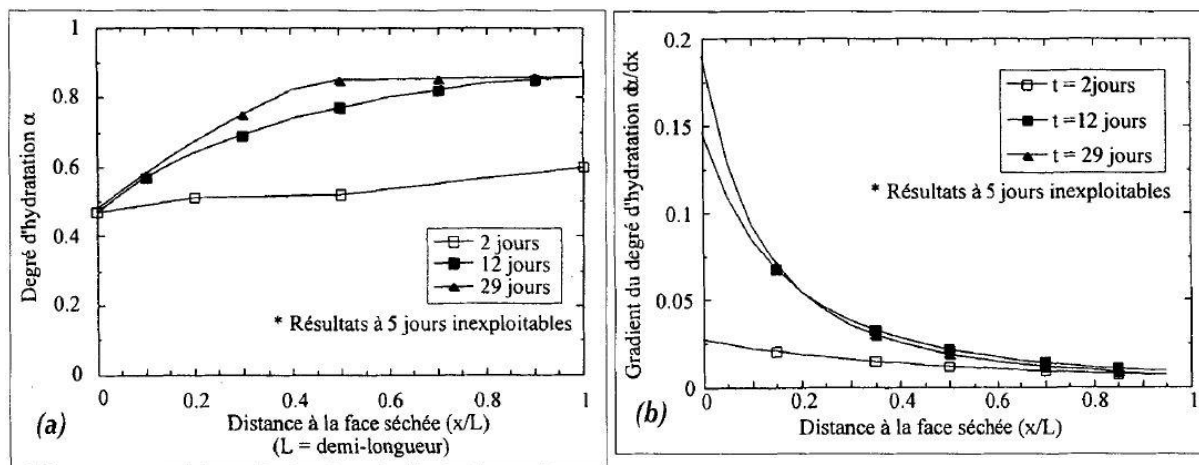
**Tableau 1.7** : Système d'équations du modèle complet de séchage en isotherme

<b>Système d'équations du modèle complet de séchage en isotherme</b>	
3 inconnus : degré de saturation $S_l$ ; pression partielle de la vapeur d'eau $p_v$ ; pression partielle de l'air sec $p_a$	
[1]	$\left( \rho_l - \frac{p_v M_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} + \text{div} \left( \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{dp_c}{dS_l} \mathbf{grad} S_l \right) - \frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t} S_l = -\frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t} +$ $\text{div} \left\{ \left[ \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) + \frac{p_v M_v}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) + \frac{M_v D}{RT} \left( 1 - \frac{p_v}{p_g} \right) \right] \mathbf{grad} p_v \right\} + \text{div} \left\{ \left[ \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) + \right. \right.$ $\left. \left. \frac{p_v M_v}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) - \frac{M_v D}{RT} \frac{p_v}{p_g} \right] \mathbf{grad} p_a \right\}$
[2]	$\frac{M_a}{RT} \phi (1 - S_l) \frac{\partial p_a}{\partial t} + \text{div} \left\{ \left[ -\frac{p_a M_a}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) - \frac{M_a D}{RT} \left( 1 - \frac{p_a}{p_g} \right) \right] \mathbf{grad} p_a \right\} -$ $\frac{M_a}{RT} \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} p_a = -\text{div} \left\{ \left[ -\frac{p_a M_a}{RT} \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) + \frac{M_a D}{RT} \frac{p_a}{p_g} \right] \mathbf{grad} p_v \right\}$
[3]	$\left( 1 - \frac{\rho_l RT}{M_v p_v} \right) \frac{\partial p_v}{\partial t} = -\frac{\partial p_a}{\partial t} + \frac{dp_c}{dS_l} \frac{\partial S_l}{\partial t}$

## 1.6 Couplages entre l'hydratation et le séchage

Le processus d'hydratation des matériaux cimentaires est un phénomène qui évolue rapidement durant les premiers jours, qui se stabilise ensuite et évolue lentement pendant une longue période. Au jeune âge, l'exposition de la surface à l'environnement extérieure conduit à une interaction entre l'hydratation en cours et le départ d'eau par séchage. Outre le retrait de dessiccation abordé précédemment comme conséquence directe de l'évaporation de l'eau libre du matériau, le séchage d'un matériau en cours de maturation provoque inévitablement un gradient de degré d'hydratation dans celui-ci. Ce phénomène a été identifié expérimentalement dans le travail de *Khelidj, Baroghel-Bouny, Bastian, Godin, et Villain (2000); Khelidj, Loukili, et Bastian (1998)*. En effet, des éprouvettes de mortiers de ciment Portland ayant le ratio E/C = 0,45, conservées dans une enceinte

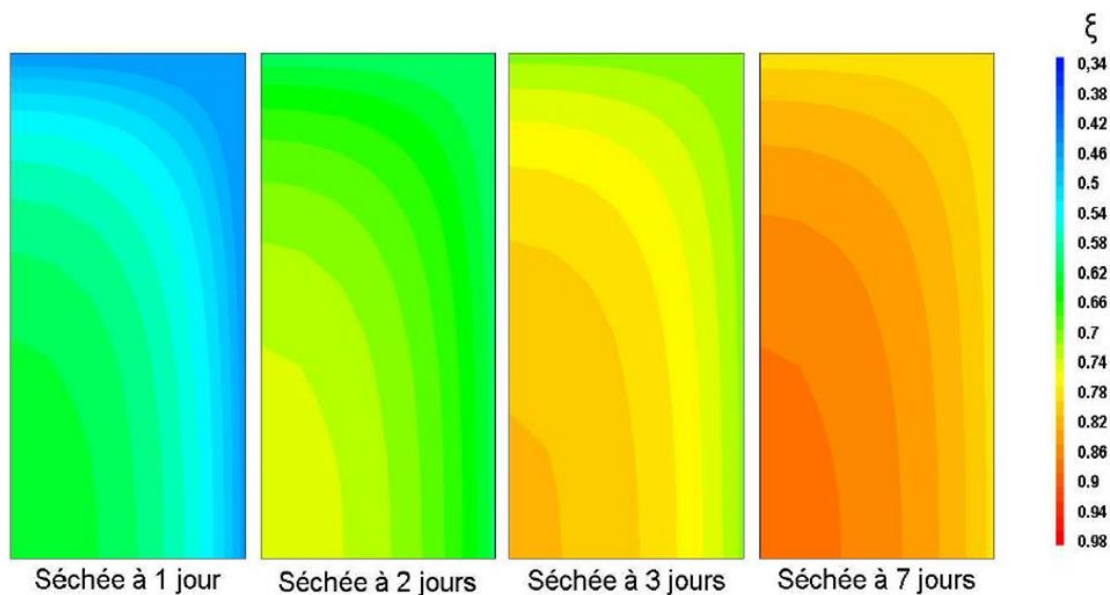
climatique à 100 % d'humidité relative et 20 °C pendant 48 heures après le coulage, sont disposées dans une salle d'essai assurant une température  $T = 20 \pm 1$  °C et une humidité relative  $h = 50 \pm 5$  %. Le degré d'hydratation ainsi que son gradient en fonction de la distance à la face séchée sont présentés sur la *Figure 1.27*.



**Figure 1.27** : Évolution du degré d'hydratation(a) et du gradient du degré d'hydratation (b) en fonction de la distance à la face soumise au séchage (Khelidj et al., 1998)

Le gradient d'hydratation observé est dû au fait que le séchage provoque un arrêt précoce de l'hydratation à la surface (le degré d'hydratation des échantillons prélevés sur la face séchée est presque identique pour toutes les échéances de prélèvement) (Khelidj et al., 1998). Étant donné que l'hydratation n'est pas achevée, cette zone de surface est vulnérable à toute pénétration des agents agressifs (chlorures, CO<sub>2</sub>...).

L'influence du séchage sur l'hydratation s'amplifie lorsque l'échantillon est soumis à un séchage précoce. En utilisant un modèle de couplage séchage – hydratation à l'échelle macroscopique, Monge (2007) a simulé l'avancement de la réaction d'hydratation dans des éprouvettes de mortier de ciment Portland protégées de la dessiccation pendant 1, 2, 3 et 7 jours avant d'être soumises à un séchage à 65 % d'humidité relative jusqu'à 28 jours.



**Figure 1.28** : Cartographie du degré d'hydratation à 28 jours, dans des éprouvettes de mortier soumises à la dessiccation à 1, 2, 3 et 7 jours (Monge, 2007)

L'auteur a remarqué que plus l'échantillon est séché rapidement, plus l'écart d'hydratation entre le cœur et la peau de l'éprouvette est important. D'un point de vue mécanique, les propriétés de résistance à la surface sont diminuées puis qu'elles sont liées au degré d'hydratation du ciment.

Concernant la modélisation, il existe dans la littérature quelques modèles couplant l'hydratation avec le séchage. Tout d'abord, le modèle DUCOM (Maekawa, Chaube, & Kishi, 1996; Maekawa, Ishida, & Kishi, 2003), en se basant sur des équations semi-empiriques, permet de prédire la durabilité des structures en béton vis-à-vis de la carbonatation et de la pénétration des ions chlorures. Dans ce modèle, l'hydratation globale est décrite en fonction de l'évolution de chaque phase anhydre. Cette dernière dépend de la quantité d'eau libre présente dans le matériau. Le transfert d'humidité, quant à lui, est décrit à l'échelle microscopique par des lois constitutives. Ces lois sont ensuite intégrées au niveau d'un VER pour permettre une description à l'échelle macroscopique. L'évolution de la microstructure est décrite en fonction du degré d'hydratation. Pourtant, seule l'évolution de la porosité est prise en compte.

Haouas (2007) et Monge (2007) ont proposé des modèles couplant le séchage et l'hydratation qui prennent en compte la consommation d'eau par l'hydratation et par le séchage. Dans ces modèles de couplage, le modèle d'hydratation est un modèle macroscopique qui ne considère que le degré d'hydratation globale. L'effet de la température sur l'hydratation est pris en compte par la loi de thermoactivation d'Arrhenius. L'effet de l'hydratation sur le séchage se traduit par un terme puit correspondant à la consommation d'eau par l'hydratation. Pourtant, cette quantité d'eau consommée est calculée par une formulation empirique proposée par Mills (1966) pour le cas du ciment Portland, formulation qui dépend de la quantité initiale de ciment et du rapport E/C. Le transfert hydrique est modélisé à partir d'une seule équation regroupant les différents modes de transport de l'eau de manière globale. Dans cette équation, un seul coefficient de diffusion équivalent intervient. Ce dernier, nommé  $D_{eq}$ , est lié à l'humidité relative interne du matériau par une relation empirique

proposée par *Xi et al. (1994)*. Pourtant, l'influence du séchage sur la variation de l'humidité n'est pas considérée.

$$D_{eq} = -A_h + B_h(1 - 2^{-10(C_h(h-1))}) \quad (92)$$

Dans l'équation ci-dessus,  $A_h$ ,  $B_h$ ,  $C_h$  sont les trois paramètres à identifier. Ces coefficients sont à calibrer à partir des essais expérimentaux, mais il existe des formules empiriques en fonction du rapport E/C du matériau (*Xi et al., 1994*). Afin de tenir compte de la structuration du matériau en cours d'hydratation, l'auteur considère le coefficient de diffusion effectif tenant compte de l'évolution de la porosité :

$$D_{eff} = D_{eq} \frac{\phi(\xi)}{\phi(\xi = 1)} \quad (93)$$

Ensuite, ces deux auteurs proposent deux modèles de distribution poreuse qui permettent de calculer les isothermes de désorption en fonction de l'avancement de l'hydratation. La connaissance de cet indicateur permet de définir des conditions de séchage plus réalistes et directement dépendantes de l'hydratation et donc de la porosité (*Monge, 2007*).

Enfin, une modélisation multiphasique par éléments finis a été développée (*Buffo-Lacarrière, Sellier, Escadeillas, & Turatsinze, 2007; Lacarrière, 2007*) pour déterminer les champs d'hydratation ainsi que les états hydriques et thermiques des structures en béton en prenant en compte l'effet de la variation de l'humidité relative externe. Ce modèle tient également compte des changements de température dus à l'exothermie de l'hydratation et aux conditions climatiques externes. Les évolutions de l'hydratation des différentes phases, de la teneur en eau et de la température sont calculées grâce à une résolution couplée de la loi cinétique d'hydratation de chaque phase avec les lois de conservation de la masse d'eau et de la chaleur. La loi cinétique utilisée pour modéliser l'hydratation des phases est basée sur une approche phénoménologique qui tient compte de nombreux paramètres physiques : la sursaturation de la solution poreuse, la variation de température, l'accessibilité de l'eau aux phases anhydres. Cette dernière, quant à elle, dépend de la porosité du matériau, de la quantité d'eau, de la quantité et de la taille des grains anhydres, de l'épaisseur de la couche d'hydrate entourant des grains anhydres. Concernant le transfert hydrique, les auteurs ont utilisé la loi analytique de *Mensi, Acker, et Attolou (1988)* qui donne directement le coefficient de diffusion équivalent en fonction de la teneur en eau volumique de béton :

$$D_{eq} = D_0 \exp(p\phi_1) \quad (94)$$

$D_0$  [ $m^2/s$ ] et  $p$  [-] sont les paramètres de calage. Cette loi permet de s'affranchir de l'utilisation de l'isotherme de désorption à chaque pas de temps de calcul. L'influence de l'hydratation sur le séchage ne repose que sur l'équation du bilan de la masse d'eau à travers un terme source décrivant la consommation d'eau par l'hydratation.

## 1.7 Conclusion

Cette synthèse bibliographique pose les bases de notre étude. Tout d'abord, elle nous permet de rappeler le processus d'hydratation du ciment alumineux et du système CAC-C $\bar{S}$ H<sub>x</sub>. En effet, pour ce dernier, le type de produit d'hydratation et les variations volumiques durant l'hydratation dépendent fortement de la nature du sulfate de calcium et du dosage utilisé dans les mélanges. En raison de leur prise rapide, ces liants ettringitiques nécessitent une étude à très jeune âge afin de comprendre de manière globale les processus d'hydratation et de structuration.

Parmi plusieurs modèles d'hydratation existants, le modèle proposé par *Georgin et Prud'homme (2015)* a été choisi dans le cadre de cette étude. Ce modèle permet de prendre en compte l'influence de la surface réactive des phases solides (réactifs, hydrates) sur la cinétique d'hydratation. Étant à l'origine adapté à une solution diluée, ce modèle sera modifié pour s'appliquer dans le cas des milieux poreux.

En outre, lorsqu'un liant ettringitique est mis en œuvre, particulièrement dans le cas des chapes autonivelantes, il est exposé dès son jeune âge à des conditions environnementales sévères. Ces dernières provoquent un transfert hydrique entre le matériau et l'environnement, ce qui est considéré par un modèle de séchage isotherme. C'est tout particulièrement l'effet de la dessiccation et son interaction avec une pâte pure en cours de maturation qui sont au cœur de la problématique de cette thèse. Le couplage entre le séchage et l'hydratation sera évoqué dans les parties suivantes.



## Chapitre 2 : Application du modèle cinétique en milieu poreux et du modèle de séchage en isotherme

La synthèse bibliographique nous a permis de mettre en évidence la pertinence de l'étude de l'interaction entre l'hydratation et le séchage. Avant tout, chaque phénomène devrait être considéré séparément par des modèles différents avant d'incorporer des termes traduisant des couplages. Ce deuxième chapitre va donc présenter l'application du modèle cinétique en milieu poreux et du modèle de séchage en isotherme.

La première partie sera consacrée à la présentation de l'évolution du modèle cinétique en milieu poreux. Ce modèle tient compte de la désaturation du milieu par la consommation d'eau libre au cours de l'hydratation, ainsi que de la diminution de l'accessibilité à l'eau des grains solides. D'autre part, un modèle de la distribution des rayons de pores sera proposé. Cette dernière a été modélisée initialement par une somme de distribution log-normales correspondante à deux familles de pores. L'évolution de ces distributions dépend du volume des hydrates formés au cours de l'hydratation. Enfin, la validation du modèle est effectuée grâce à la comparaison avec l'expérimentation de l'hydratation d'un système Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium en endogène.

La deuxième partie s'attachera à la présentation des résultats du modèle de séchage en isotherme. Ce modèle est implémenté dans un logiciel de calcul multiphysique (COMSOL Multiphysics). Nous verrons que le calage du modèle avec l'expérimentation de suivi de perte de masse nécessite la détermination d'un seul paramètre, c'est la perméabilité intrinsèque. Nous verrons ainsi que pour le cas des ciments alumineux dans le cadre de notre étude, l'hypothèse d'une pression de gaz constante peut être retenue pour simplifier l'étude de couplage séchage – hydratation.

### 2.1 Application du modèle cinétique en milieux poreux à l'étude de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique

#### 2.1.1 Modèle cinétique en milieu poreux

Le modèle cinétique développé par *Georgin et Prud'homme (2015)* a montré une bonne concordance avec des résultats expérimentaux lorsqu'on étudie un système dilué. Dans cette partie, un modèle d'hydratation en milieu poreux est développé sur la base de ce modèle cinétique. Afin d'établir ce modèle, quelques points clés sont à considérer :

- la désaturation du milieu par la consommation de l'eau libre au cours de l'hydratation ;
- la diminution de l'accessibilité à l'eau qui est une fonction de la porosité totale et du degré de saturation ;
- l'évolution de la microstructure à travers un modèle de distribution poreuse qui permet de calculer l'isotherme au jeune âge en fonction du degré d'hydratation.

Une fois établie, le modèle est ensuite utilisé pour modéliser l'hydratation d'une pâte pure ettringitique en **condition endogène**. La validité du modèle est effectuée à l'aide de la comparaison avec des résultats expérimentaux.

### 2.1.1.1 Équations théoriques

Dans un système dilué, l'eau est toujours considérée comme disponible pour le processus d'hydratation. Cependant, en milieu poreux, la diminution de la quantité d'eau libre au sein du milieu doit être considérée. Cette diminution est traduite par la décroissance de la porosité totale et du degré de saturation en fonction du temps. L'accessibilité à l'eau est dans ce cas une fonction de ces deux variables.

Le volume d'eau libre (la solution poreuse) dans 1 m<sup>3</sup> de matériaux est calculé donc :

$$V_{eau\_libre} = \phi \cdot S_l \quad (95)$$

En conséquence, la concentration des ions  $[C_i^*]$  [mol/l] dans la solution poreuse, définie dans l'équation (25), est calculée maintenant :

$$[C_i^*] = \frac{n_i}{1000 * V_{eau\_libre}} \quad (96)$$

Avec  $n_i$  [mol/m<sup>3</sup>] est le nombre de moles de l'ion  $i$  dans 1 m<sup>3</sup> de matériaux, comme défini dans l'équation (23).

Ainsi, le Produit d'Activité des Ions se calcul maintenant comme suit :

$$IAP_j = \prod_{i=1}^n [a_i]^{v_i} = \prod_{i=1}^n \left( \gamma_i \frac{n_i}{1000 * V_{eau\_libre}} \right)^{v_i} \quad (97)$$

Le modèle cinétique s'appuie dans ce cas sur les deux équations décrivant l'évolution de la porosité totale et du degré de saturation.

Tout d'abord, la porosité totale peut être décomposée en deux parties correspondant à deux classes de pore indiquées dans le paragraphe 1.3.3.2:

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 \quad (98)$$

D'une part,  $\phi_1$  (ou  $\phi_{chimique}$ ) est le résultat du retrait chimique. Elle correspond à la porosité propre des hydrates (pores de gel), sa quantité augmente au cours de l'hydratation. D'autre part,  $\phi_2$  (ou  $\phi_{capillaire}$ ) est l'espace poreux occupé par l'eau libre, elle diminue durant l'hydratation à cause de la formation continue des hydrates. Le schéma d'évolution de la porosité est illustré dans la [Figure 2.1](#).

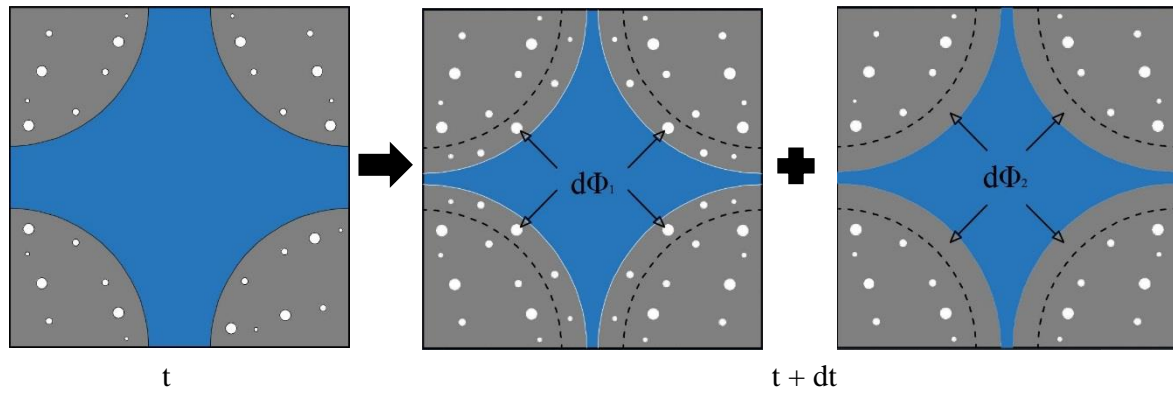


Figure 2.1 : Schéma d'évolution de la microstructure

Tout d'abord, la variation  $d\phi_1 > 0$  est calculée par la variation du volume des phases présentes dans le milieu poreux, y compris des réactifs, des hydrates et de l'eau :

$$\frac{d\phi_1}{dt} = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} \quad (99)$$

$V_i^{mol}$  [ $m^3/mol$ ] est le volume molaire de la phase  $i$  (réactifs, hydrates, eau) et  $n_i$  [ $mol/m^3$ ] est la quantité correspondante de cette phase dans  $1 m^3$  de matériaux, comme définie précédemment.

Ensuite, la variation  $d\phi_2 < 0$  correspond au volume d'eau libre devenue l'eau liée :

$$\frac{d\phi_2}{dt} = -V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau.liée}}{dt} \quad (100)$$

$V_{eau}^{mol} = 18 \times 10^{-6} m^3/mol$  est le volume molaire de l'eau. Pour sa part, la variation de la quantité d'eau liée,  $\frac{dn_{eau.liée}}{dt}$ , est déterminée à partir des équations de dissolution – précipitation dans le [Tableau 1.3](#) comme suit :

$$\frac{dn_{eau.liée}}{dt} = -\frac{dn_{eau.consommee}}{dt} = -\sum_j v_{eau,j} R_j = -\left(-\frac{33}{12}R_1 - 4R_2 - 11R_3 + 0,5R_5 + 2R_6 + 3R_7 + 6R_8 + 26R_{10} + 6R_{11} - 4R_{12} - 2R_{13}\right) \quad (101)$$

Dans cette équation,  $n_{eau.consommee}$  désigne la quantité d'eau consommée par les réactions d'hydratation ;  $v_{eau,j}$  est le coefficient stœchiométrique associé à l'eau dans la réaction  $j$ . Ce coefficient suit la convention de signe suivante :  $v_{eau,j} < 0$  si l'eau est le réactif et  $v_{eau,j} > 0$  si l'eau est le produit.

En combinant les équations (99) & (100), la variation de la porosité totale est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{d\phi}{dt} = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} - V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau.liée}}{dt} \quad (102)$$

Ensuite, l'évolution du degré de saturation peut être suivie à partir du même principe présenté pour le modèle de séchage isotherme. En effet, dans une configuration endogène, c'est-à-dire en

l'absence des flux massiques ( $\mathbf{w}_l, \mathbf{w}_v = \mathbf{0}$ ), en tenant compte de la diminution de l'eau liquide liée à l'hydratation, la conservation de la masse d'eau (liquide + vapeur) s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_l \phi S_l)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l) \right) = - \frac{\partial m_{eau\_liée}}{\partial t} \quad (103)$$

En considérant que la densité de la vapeur d'eau est très petite par rapport à celle de l'eau liquide, le terme  $\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l) \right)$  peut être négligé. Ainsi, l'évolution du degré de saturation s'écrit comme suit :

$$\frac{dS_l}{dt} = - \frac{V_{eau}^{mol}}{\phi} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt} - \frac{S_l d\phi}{\phi dt} \quad (104)$$

Finalement, rappelons- nous l'équation (48) qui permet de calculer l'évolution de la quantité de chaque phase :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j v_j R_j \quad (105)$$

L'ensemble des équations (102), (104), (105) nous permet de simuler l'hydratation d'un système en milieu poreux afin d'obtenir des informations sur des valeurs suivantes : la porosité totale  $\phi$  ; le degré de saturation  $S_l$  ; la quantité des espèces (réactifs, hydrates, ions)  $n_i$  dans la solution.

### 2.1.2 Modèle de distribution poreuse

Si on souhaite par la suite décrire les transferts hydriques, la connaissance de la distribution poreuse (ou de l'isotherme) est nécessaire. La répartition des tailles de pores doit être modélisée.

Pour le comportement au jeune âge des liants ettringitiques, l'idée est donc de décrire avec une fonction mathématique la courbe de distribution poreuse  $V = f(r_p)$  qui est aussi une fonction du degré d'hydratation  $\varepsilon$ , afin d'obtenir les courbes  $p_c(\varepsilon, S_l)$ . En effet, la formule analytique (cf. équation (68)) n'est valable que pour des matériaux en ciment Portland qui sont déjà maturés.

À ce propos, la distribution initiale de la taille des pores peut être représentée par une somme de distribution log – normales. Chaque fonction représente une famille de pores, constatée précédemment, et a la forme suivante :

$$\frac{dV_i^{ini}}{d \log(r)} = \frac{\alpha_i^{ini}}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\log(r) - \log(r_i)}{\sigma_i} \right)^2} \quad (106)$$

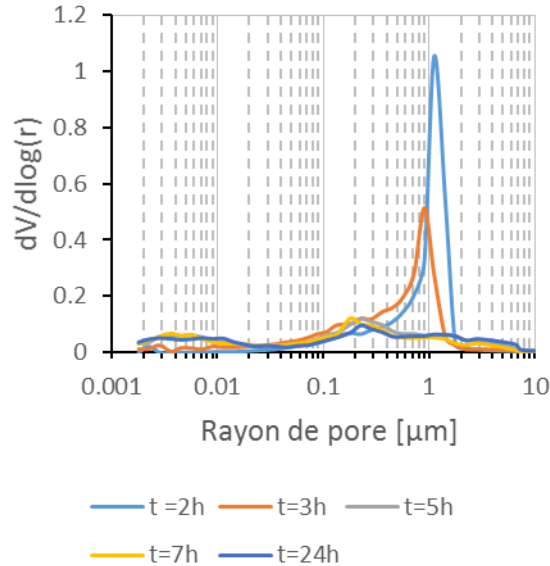
$V_i^{ini}$  : le volume initial occupé par chaque famille de pores  $i$ .

$r_i$  [nm] : le paramètre permettant de décrire la localisation du mode poreux.

$\sigma_i$  [-] : le paramètre de répartition (mode poreux plus au moins étalé sur l'axe des abscisses).

$\alpha_i^{ini}$  [ $m^3/m^3$ ] : le paramètre dépendant des valeurs de la porosité initiale ( $\phi_1^{ini}$ ,  $\phi_2^{ini}$ ).

Les valeurs des paramètres sont identifiées à l'aide de la distribution poreuse obtenue via l'essai de porosité au mercure. L'essai effectué sur une pâte pure ettringitique nous donne les distributions poreuses reportées en *Figure 2.2*.



**Figure 2.2 :** Évolution de la distribution poreuse d'une pâte pure ettringitique en fonction du temps d'hydratation

Les courbes de distributions poreuses montrent deux familles principales de pores :

- la première famille des pores, centrée autour d'un rayon de 2 – 3 nm, est la porosité fine qui est supposée être le résultat du retrait chimique ( $\phi_1$  dans (98)). Le volume correspondant à cette famille est nommé  $V_1$  ( $V_{chimique}$ ). En effet, les hydrates ont une porosité propre qui augmente au cours de l'hydratation. Ces pores, appelés pores de gel (pores intra – hydrates), ont une taille de quelques nanomètres (*Bresson, 2006*) ;
- la deuxième famille des pores, centrée autour d'un rayon plus élevé de 0,4 – 0,5 μm, est la porosité capillaire qui tient compte de la fraction volumique de l'eau libre qui n'est pas consommée par l'hydratation ( $\phi_2$  dans (98)). Cette famille est supposée être séparée en deux parties, avec des volumes correspondants  $V_2$  et  $V_3$ . Le volume total est  $V_{capillaire} = V_2 + V_3$ .

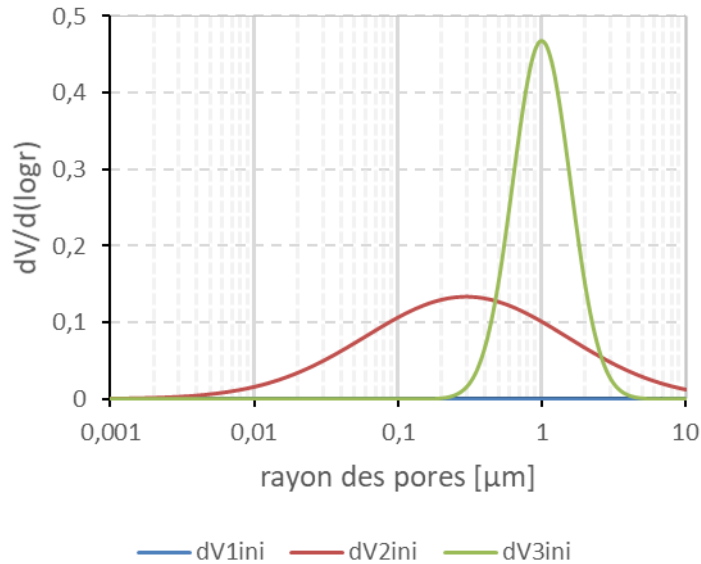
Afin de reproduire ces courbes expérimentales, les valeurs des paramètres doivent être identifiées. Dans notre modèle, on suppose que  $\alpha_i^{ini} = \phi_1^{ini} = 0$ ,  $\phi_2^{ini} = \phi^{ini}$  et  $\alpha_2^{ini} = \alpha_3^{ini} = 0,5 * \phi^{ini}$ . De plus, les valeurs de  $r_i$ ,  $\sigma_i$  sont choisies comme indiqué dans le *Tableau 2.1*.

**Tableau 2.1 :** Valeurs des paramètres pour la distribution poreuse initiale du modèle

Famille de pores	$r_i$ [nm]	$\sigma_i$ [-]
$V_1$	$r_1 = 6$	$\sigma_1 = 0,4$
$V_2$	$r_2 = 300$	$\sigma_2 = 0,7$

$V_3$	$r_3 = 1000$	$\sigma_3 = 0,2$
-------	--------------	------------------

Les courbes initiales obtenues par l'équation (106) sont représentées sur la *Figure 2.3*.



**Figure 2.3** : Distribution poreuse initiale du modèle

À partir de ces courbes initiales, l'évolution de la distribution poreuse au cours de l'hydratation est décrite par la variation du rayon de précipitation et du volume des hydrates formés.

### 2.1.2.1 Notion de rayon de précipitation

Lorsque la solution est sur-saturée par rapport à un produit d'hydratation, c'est-à-dire on a  $SI > 0$ , des cristaux de ce produit vont former au sein du milieu poreux. La croissance des cristaux provoque une pression de cristallisation dont la valeur maximale dépend de l'indice de saturation suivant l'équation de *Correns (1949)* :

$$P_{prec} = \frac{RT}{V_{cristal}^{mol}} \ln \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (107)$$

$V_{cristal}^{mol}$  [ $m^3/mol$ ] est le volume molaire du cristal correspondant.

À l'équilibre, cette pression de cristallisation est égale à l'énergie de l'interface cristal – liquide :

$$P_{prec} = \frac{2\gamma_{cl}}{r_{prec}} \quad (108)$$

$\gamma_{cl}$  [ $N/m$ ] est l'énergie de l'interface cristal – liquide et  $r_{prec}$  [ $nm$ ] est le rayon de précipitation.

La combinaison de (107), (108) nous donne l'équation de Freundlich :

$$\frac{RT}{V_{cristal}^{mol}} \ln \frac{IAP}{K_{sp}} = \frac{2\gamma_{cl}}{r_{prec}} \quad (109)$$

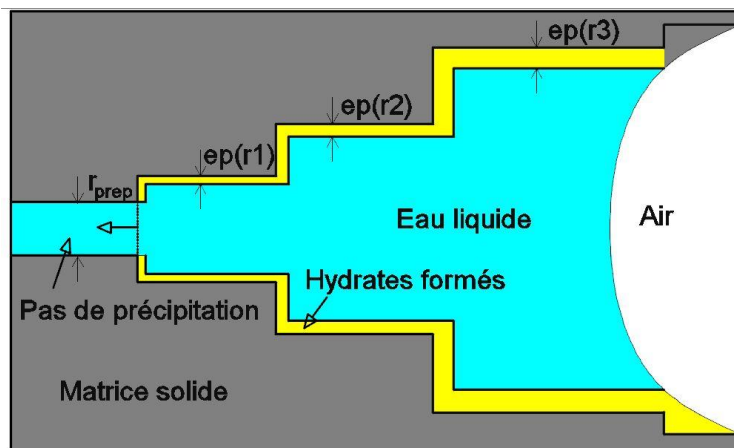
Selon cette équation, lorsque la solution est sur-saturé par rapport à un produit, il existe un rayon de précipitation correspondant  $r_{prec}$ . Les hydrates ne peuvent que précipiter dans des pores dont le rayon  $r_p > r_{prec}$ . Pour des pores plus petits, la force ionique doit être suffisante pour que le cristal de ces hydrates précipite (selon l'équation (109)).

Bien que le rayon de cristallisation varie en fonction de la force ionique (de l'évolution de la concentration des ions dans la solution), il est difficile d'en tenir compte dans la simulation numérique. En effet, le modèle de distribution poreuse proposé devrait être intégré dans le logiciel COMSOL Multiphysics via une fonction de Matlab. Ce processus est complexe en vue de notre compétence. Par conséquent, dans le cadre de cette étude, nous avons décidé de fixer un rayon de précipitation constant  $r_{prec} = 2 \text{ nm}$ , inférieur auquel les hydrates ne peuvent plus précipiter.

### 2.1.2.2 Calcul du volume des hydrates formés

Avec la distinction de différentes familles de pores, la diminution de la porosité capillaire au cours de l'hydratation est supposée due à la formation des hydrates. Tout d'abord, on suppose que l'espace poreux est représenté par des pores cylindriques enclenchés dont le rayon diminue progressivement. Cette approche repose sur une hypothèse forte qui ne prend pas en compte de l'effet de bouteille d'encre.

Les hydrates se distribuent dans le réseau poreux par une couche d'épaisseur  $e_p$ . Cette dernière est supposée proportionnelle au rayon de pore correspondant  $r_p$ . Lorsque  $r_p < r_{prec}$  les hydrates ne peuvent plus précipiter dans ces pores. La distribution supposée des hydrates au sein du réseau poreux est représentée sur la *Figure 2.4*.



*Figure 2.4 : Distribution des hydrates formés dans le réseau poreux*

La relation entre l'épaisseur des hydrates  $e_p$  et le rayon de pore est supposée comme suit :

$$e_p(r_p) = e_p^* \frac{r_p - r_{prec}}{R^{max} - r_{prec}} = f(r_p) \quad (110)$$

Avec :

$r_{prec} [nm]$  : le rayon minimum de précipitation.

$R^{max} [nm]$  : le rayon de pore maximum.

$e_p^*$  [nm] : l'épaisseur de la couche d'hydrates à déterminer pour chaque échéance.

Dans cette étude, on suppose que la structure géométrique du réseau poreux est assimilée à un empilement successif des tubes cylindriques (des cônes) de rayon décroissant. Le volume d'un tube étant  $V = \pi r^2 l$ , on a donc  $dV = \pi r^2 dl$ .

L'hypothèse (110) nous permet de calculer le volume des hydrates formés à l'instant  $t$ :

$$dV_{hydrates} = \int \pi r^2 dl - \int \pi (r - e_p)^2 dl = \int \left[ 1 - \left( 1 - \frac{e_p}{r} \right)^2 \right] \pi r^2 dl = \int \left[ 1 - \left( 1 - \frac{e_p}{r} \right)^2 \right] \frac{dV}{d \log(r)} d \log(r) = \int_{r_{prec}}^{R_{max}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{e_p}{r} \right)^2 \right] \frac{dV_2^{ini} + dV_3^{ini}}{d \log r} d \log r \quad (111)$$

Pour chaque échéance de calcul, il faut trouver la valeur de  $e_p^*$  pour que le volume des hydrates formés soit égal à la diminution de la porosité correspondante, c'est-à-dire  $V_{hydrates}(t) = d\phi_2 = \phi_2^{ini} - \phi_2(t)$ . Ensuite, le volume de pore capillaire restant à chaque échéance  $V_{capillaire}(t)$  peut être déterminé :

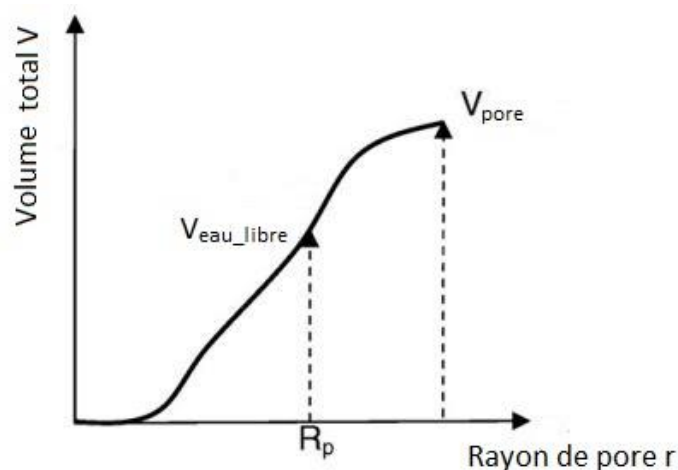
$$V_{capillaire} = \int_{r_{prec}}^{R_{max}} \left( 1 - \frac{e_p}{r} \right)^2 \frac{dV_2^{ini} + dV_3^{ini}}{d \log r} d \log r \quad (112)$$

De plus, le volume de pore lié au retrait chimique à chaque échéance est :

$$V_{chimique} = \int_{r_{min}}^{R_{max}} \frac{dV_1(t)}{d \log r} d \log r \quad (113)$$

$$\text{Avec } \frac{dV_1(t)}{d \log r} = \frac{\phi_1(t)}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\log(r) - \log(r_1)}{\sigma_i} \right)^2}$$

À partir de ces valeurs, nous obtenons pour chaque instant la distribution poreuse et ainsi le volume de pore cumulé en fonction du rayon de pore  $r_p$ , comme indiqué dans la [Figure 2.5](#).



**Figure 2.5** : Courbe typique du volume de pore cumulé

Le degré de saturation est :



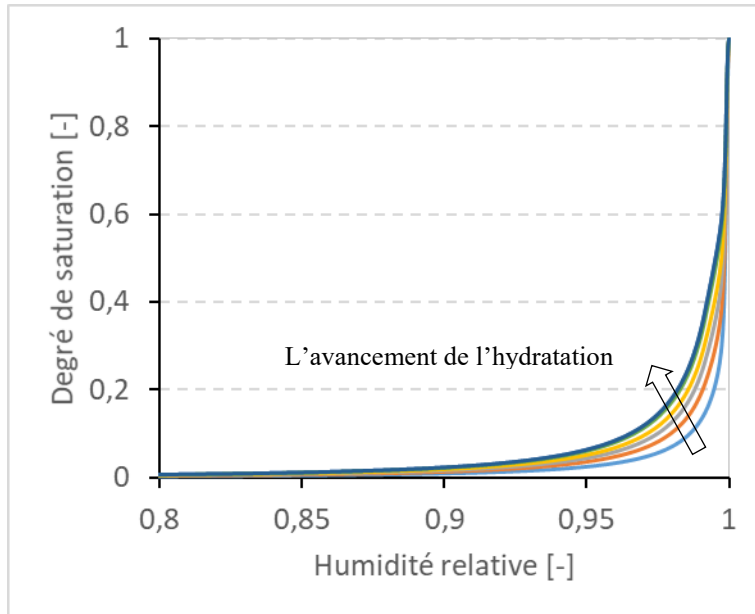
$$S_l = \frac{V_{eau\_libre}}{V_{pore}} \quad (114)$$

Finally, in following the advancement of the hydration, for each relative humidity given, we know the relation between the capillary pressure corresponding to a pore radius and the degree of saturation, which allows us to obtain the curve  $p_c(\varepsilon, S_l)$ .

### 2.1.2.3 Exploitation de la distribution poreuse pour avoir l'isotherme

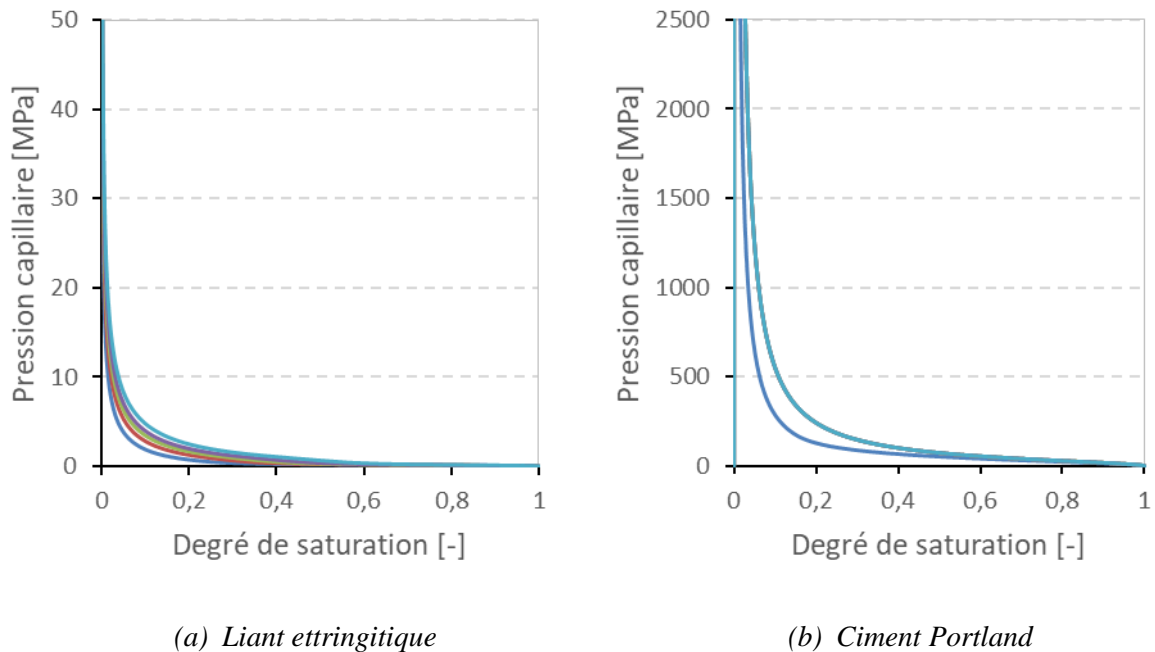
The curve of isotherm of adsorption/desorption of water vapor obtained experimentally is a true identity « hygro-structural » of the hardened material according to *Baroghel-Bouny (1994)*. This test consists in submitting a specimen, previously dried and weighed, in an environment of constant humidity and temperature and to measure its mass gain until reaching an equilibrium state. The operation is renewed successively at increasing relative humidities (adsorption) or decreasing relative humidities (desorption). The adsorption/desorption curves can then be plotted on a graph representing the water mass content of the sample, as a function of the relative humidity of the environment with which it has been in equilibrium. Des solutions salines ou une enceinte climatique régulée en température et en humidité relative, peuvent être utilisées pour réaliser l'essai.

In order to take into account the kinetics of the processes, the stabilization steps at different relative humidities must be sufficiently long. The test can therefore last several months. Consequently, it is impossible to obtain isotherm curves for different degrees of hydration of the material. However, these curves are necessary to study the hydric behavior of a mortar submitted to a drying at a young age. This is what allows the model of pore size distribution that we have developed. The *Figure 2.6* presents some isotherm curves as a function of the advancement of the hydration.



**Figure 2.6 :** Courbes isotherme en fonction de l'avancement de l'hydratation obtenues via le modèle de distribution poreuse

Ainsi, en utilisant la loi de Kelvin, le modèle de distribution poreuse proposé nous permet de tracer la courbe  $p_c(\varepsilon, S_l)$  pour un liant ettringitique au jeune âge. Cette dernière est comparée avec celle obtenue via la relation analytique (l'équation (68)) pour le cas des ciments Portland (Figure 2.7).



**Figure 2.7 :** Évolution de la pression capillaire en fonction du degré de saturation obtenue pour (a) liant ettringitique et (b) ciment Portland

Pour un même degré de saturation, la pression capillaire dans des liants ettringitiques est beaucoup plus petite que celle des ciments Portland. C'est un avantage supplémentaire de l'utilisation de ce

type de matériau. En effet, la pression capillaire est une des forces responsables de la déformation des matériaux cimentaires (retrait d'auto - dessiccation et retrait de dessiccation). Par conséquent, la diminution de la pression capillaire permet de limiter les variations dimensionnelles. Ces dernières, si elles sont empêchées, conduisent souvent à la fissuration précoce qui est à l'origine de la réduction de durabilité des structures (*Lacarrière, 2007; Monge, 2007*).

### 2.1.3 Expérimentation

L'expérimentation porte sur le suivi de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique dont le liant se compose de 75 % en masse du ciment riche en  $C_{12}A_7$  et de 25 % en masse du plâtre  $\alpha$ . Le ratio eau/liant (E/L) est de 0,3. La composition des phases du ciment est donnée dans le *Tableau 2.2*. Elle est déterminée par la méthode quantitative de Rietveld (*Touzo & Andreani, 2014*).

*Tableau 2.2 : Composition des phases du ciment riche en  $C_{12}A_7$*

Phase	Pourcentage en masse [%]
$C_{12}A_7$	58,9
CA	2,0
inertes	39,1

L'hydratation se déroule en condition endogène. Le résultat expérimental est obtenu à partir du travail de *Nguyen (2015)*. Dans cette étude, certaines propriétés physico-chimiques d'une pâte pure durant son hydratation sont évaluées : le retrait chimique ; la porosité totale et la distribution poreuse ; la quantité d'eau liée. Les méthodes expérimentales sont l'essai de porosité au mercure pour mesurer la porosité totale et la distribution poreuse, la pesée par gravimétrie pour suivre l'évolution du retrait chimique, et l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD – ATG) pour déterminer la quantité d'eau liée. Les résultats expérimentaux sont collectés pendant une période de 24 heures après le malaxage.

#### 2.1.3.1 Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique

Le principe de l'analyse thermique différentiel (ATD) est de mesurer, en fonction du temps ou de la température, la différence de température entre un échantillon et un corps témoin inerte. Les différents phénomènes thermiques (exothermiques ou endothermiques) sont ainsi indiqués. Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est de mesurer la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. Au cours de l'augmentation de la température, la perte de masse de l'échantillon correspond à la déshydratation ou la décarbonatation des phases. Chaque phase perd sa masse à une range de température différente. Ces ranges sont présentées dans le *Tableau 2.3* pour des phases principales de notre étude.

**Tableau 2.3** : Position des pics de déshydratation des phases (Bizzozero, 2014)

Phase	Température de la déshydratation
AFt	100-150
Gypse	140-160
CA, CA <sub>2</sub>	150-180
AFm	180-200
AH3	250-280

Le couplage ATD – ATG permet de déterminer des températures particulières auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatile : l'eau chimiquement liée et / ou du dioxyde de carbone.

Dans cette étude, l'appareil utilisé est un Setaram Setsys Evolution couplé à un logiciel de pilotage, d'analyse et de traitement des données (Setsoft 2000). La montée en température s'effectue depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10 °C/minute, sous atmosphère d'azote. La quantité d'échantillon étudiée est de 50 mg.

En l'absence du carbonate de calcium, la quantité d'eau liée est considérée égale à la perte de masse mesurée entre 110 et 1100 °C. Le pourcentage d'eau liée est calculé par rapport à la masse de l'échantillon étudié :

$$\text{pourcentage d'eau liée} = \frac{\text{Perte de masse de l'échantillon entre 110 et 1100 °C [g]}}{\text{Masse de l'échantillon étudié [g]}} 100\% \quad (115)$$

### 2.1.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

Le principe de la porosimétrie par intrusion de mercure se base sur le fait que le mercure est un liquide non mouillant. Pour le faire pénétrer dans un capillaire, il faut donc lui appliquer une pression. Cette pression est de plus en plus élevée afin de faire pénétrer le mercure dans le réseau poreux de plus en plus fin. Le volume de mercure introduit est mesuré à chaque palier de pression et on obtient ainsi la courbe cumulée de volume introduit en fonction de la pression appliquée. Le calcul du rayon du pore introduit se base sur l'équation de Washburn :

$$r_p = -\frac{2\gamma_{Hg}\cos\theta_{Hg}}{P_{Hg}} \quad (116)$$

Avec :

$r_p$  [m] : le rayon de pore envahi.

$\gamma_{Hg} = 0,48 \text{ N/m}$  : la tension superficielle du mercure.

$\theta_{Hg} = 130^\circ$  : l'angle de contact entre le mercure et la surface solide.

$P_{Hg}$  [Pa] : la pression appliquée.

La porosimétrie par intrusion de mercure se révèle être une méthode très utile pour caractériser la distribution de taille des pores des matériaux cimentaires. Elle présente l'avantage d'être assez simple à mettre en place, donne des mesures très reproductibles et peut caractériser une large gamme de pores (de 6 µm à 3 nm pour les appareils où la pression peut atteindre 200 MPa et jusqu'à 1,5 nm pour ceux dont la pression peut atteindre 400 MPa). Par ailleurs, elle reste un très bon moyen de comparaison des différents modes poreux, de détection du raffinement de porosité au cours de l'hydratation et de détermination du rayon seuil au-dessus duquel la plus grande part d'intrusion de mercure a lieu.

Dans notre étude, l'essai est effectué sur un appareil Micromeritics Autopore III dont la pression d'intrusion maximale est de 400 MPa. La masse des échantillons est d'environ 2 – 4 g. Après avoir subi à un arrêt d'hydratation par l'acétone (Nguyen, 2015), les échantillons sont placés dans des pénétromètres. Ils sont tout d'abord immergés dans le mercure, puis celui-ci est injecté dans des échantillons par l'augmentation de pression de manière incrémentale. Les essais se déroulent donc en deux étapes :

- l'étape de basse pression où la pression de mercure augmente de 1,3 à 40 psia (14,5 psia = 1 atm) ;
- l'étape de haute pression pendant laquelle la pression allant de 40 à 60000 psia.

Les données sont enregistrées et traitées à l'aide du logiciel Win9400.

### 2.1.3.3 Mesure du retrait chimique par la gravimétrie

Le principe de cette méthode a été présenté précédemment (cf. paragraphe 1.3.2.3).

La pâte pure fraîchement malaxée est placée dans une boîte cylindrique en plastique (70 mm de diamètre et 10 mm de hauteur). La quantité d'échantillon utilisée pour cette mesure est de l'ordre de 45 g. Les échantillons ont été initialement soumis à des vibrations pour éliminer toutes les bulles d'air qui remonteraient au cours de l'essai.

La boîte a été ensuite placée dans un panier en acier toujours immergé dans l'eau à 20 °C et suspendu sur une balance électrique (précision à 0,01 g) qui enregistre automatiquement les données en fonction du temps. Un système d'acquisition automatique (LabX) est relié à la balance. Après la première pesée réalisée environ 10 minutes après le début du malaxage (temps de mise en œuvre), la masse de l'échantillon est enregistrée toutes les minutes.

Le retrait chimique est exprimé en [mm<sup>3</sup> d'eau/g de liant]. Connaissant la masse initiale de l'échantillon ainsi que sa composition, le retrait chimique peut être calculé comme suit :

$$\begin{aligned} \text{retrait chimique} & & (117) \\ &= \frac{\text{Variation de masse de l'échantillon [g]} / \text{Densité de l'eau [g/mm}^3]}{\text{Quantité initiale du liant contenue dans l'échantillon [g]}} 100\% \end{aligned}$$

Pour notre étude, deux essais de mesure du retrait chimique ont été réalisés et le résultat obtenu est la moyenne de ces essais.

## 2.1.4 Étude de l'hydratation d'un système Ciment Alumineux – Sulfate de calcium en endogène

### 2.1.4.1 Comparaison avec l'expérimentation

De la même manière utilisée pour l'application du modèle cinétique en système dilué, dans le cas du milieu poreux, les paramètres du modèle ( $k_j$  et  $Ksp_j$ ) doivent être évalués. Cette évaluation est effectuée à l'aide du calage des résultats numériques avec l'expérimentation présentée dans le paragraphe 2.1.1. Tout d'abord, les valeurs de  $k_j$  et  $Ksp_j$  choisies sont identiques à celles obtenues pour le système dilué.

Pour comparer avec les résultats expérimentaux, les valeurs du pourcentage d'eau liée [%] et du retrait chimique [ $\text{mm}^3/\text{g}$  de liant] sont calculées comme suit, en sachant que la porosité totale est obtenue directement à partir du modèle cinétique (équation (102)) :

$$\text{pourcentage d'eau liée} = \frac{m_{\text{eau\_liée}}}{m_{\text{réactifs}} + m_{\text{hydrates}} + m_{\text{inerte}}} 100\% \quad (118)$$

$$\text{retrait chimique} = \frac{1e6 * \phi_1}{m_{\text{liant}}} 100\% \quad (119)$$

Dans ces équations :

$\phi_1$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ] est la partie de la porosité totale correspondant au retrait chimique comme déjà indiqué dans l'équation (98).

$m_{\text{eau\_liée}}$ ,  $m_{\text{réactifs}}$ ,  $m_{\text{hydrates}}$ ,  $m_{\text{inerte}}$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] sont respectivement la masse d'eau liée, des réactifs, des hydrates et de la phase inerte dans  $1 \text{ m}^3$  du matériau. Elles sont déterminées comme suit :

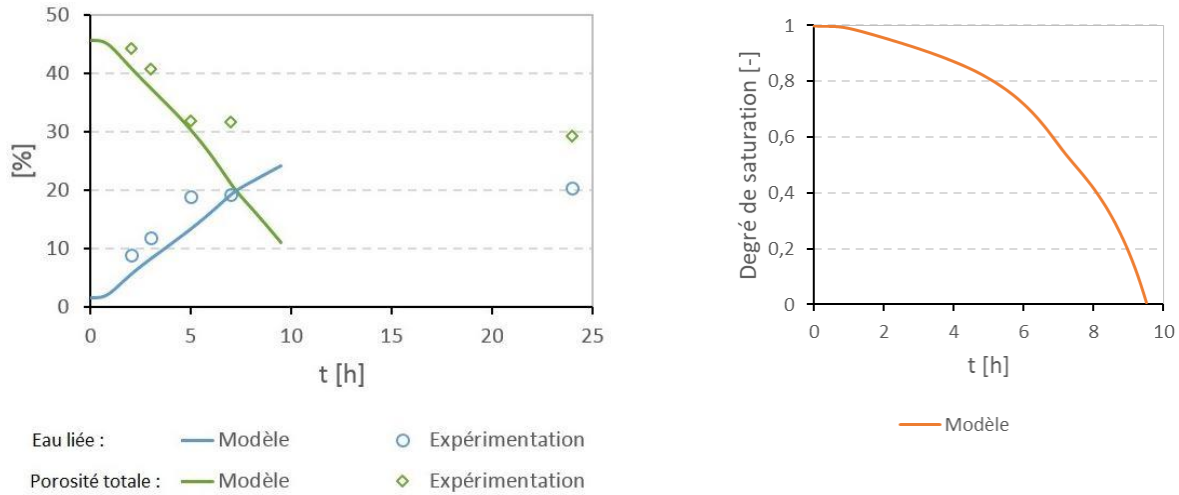
$$m_{\text{réactifs}} = m_{C_{12}A_7} + m_{CA} + m_{C\bar{S}H_{0.5}} \quad (120)$$

$$m_{\text{hydrates}} = m_{C\bar{S}H_2} + m_{AFt} + m_{AFm} + m_{AH_3} + m_{C_2AH_8} + m_{C_4AH_{13}} \quad (121)$$

$$m_{\text{eau\_liée}} = (0,5n_{C\bar{S}H_{0.5}} + 2n_{C\bar{S}H_2} + 32n_{AFt} + 12n_{AFm} + 3n_{AH_3} + 8n_{C_2AH_8} + 13n_{C_4AH_{13}}) * M_{\text{eau}} \quad (122)$$

$m_{\text{liant}}$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la somme de la masse du ciment et du plâtre dans  $1 \text{ m}^3$  du matériau.

Les résultats obtenus via le modèle cinétique sont comparés à l'expérimentation comme l'indique la [Figure 2.8](#).



**Figure 2.8 :** Évolution de la porosité totale, du pourcentage d'eau liée et du degré de saturation obtenue via le modèle cinétique en milieu poreux

L'arrêt de l'hydratation constaté est dû à l'épuisement de l'eau libre dans l'espace poreux. Ce constat se traduit par l'évolution du degré de saturation qui tend vers zéro au bout de 9,5 heures d'hydratation. Cette évolution pourrait être expliquée par l'absence du fait que les grains des réactifs sont de moins en moins en contact avec de l'eau. En effet, pendant l'hydratation, lorsque l'eau libre dans le milieu est consommée, la quantité d'eau disponible pour l'hydratation diminue. Ainsi, les grains solides ont moins de probabilité de réagir avec les particules d'eau. Dans ce cas -là, la dissolution des réactifs devrait être ralentie. Pourtant, le modèle cinétique de référence maintient les taux d'avancement initiaux déterminés à l'aide de l'équation (29).

Il faut donc d'introduire dans le calcul du taux d'avancement de la dissolution des réactifs une fonction décroissante du degré de saturation. Cette fonction, nommée  $KS$ , permet de ralentir le taux d'avancement de la dissolution des réactifs lorsque le degré de saturation diminue. Pour cette raison, le taux d'avancement de la dissolution des réactifs  $R_j^{réactifs}$  est maintenant défini :

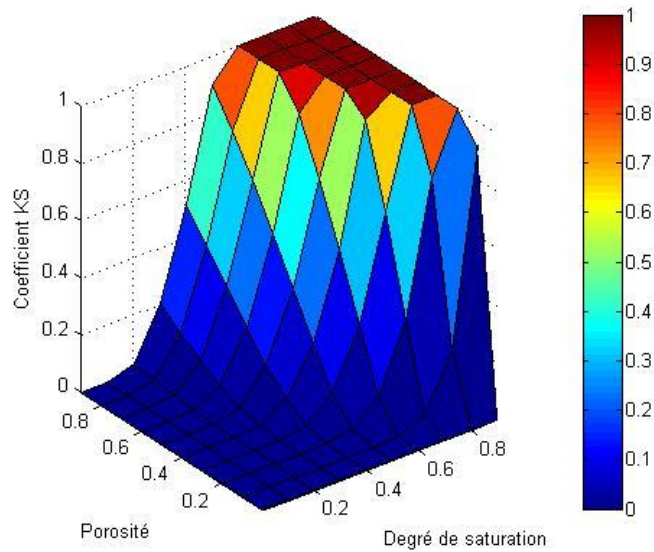
$$R_j^{réactifs} = KS S_{active} k^j \ln \frac{IAP^j}{K_{sp}^j} RT_0 \quad (123)$$

Pour la précipitation des hydrates et l'auto-ionisation de l'eau, les taux d'avancement sont toujours déterminés par l'équation (29).

Concernant la fonction  $KS$ , on suppose une formulation comme suit :

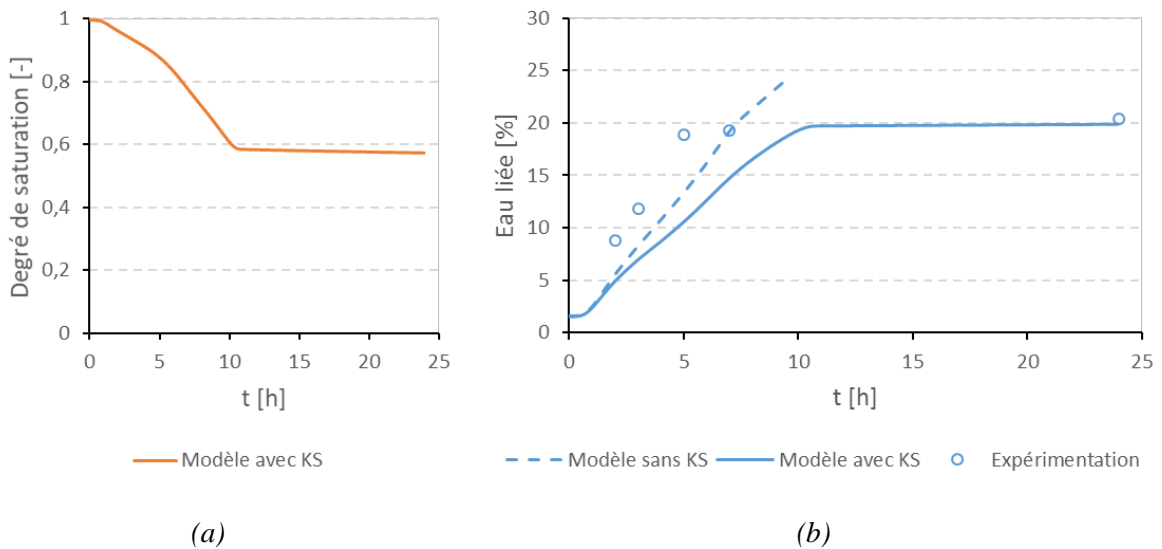
$$KS = \begin{cases} 1 & \text{si } \frac{1 - \phi}{\phi S_l} < 1 \\ \exp\left(1 - \frac{1 - \phi}{\phi S_l}\right) & \text{si } \frac{1 - \phi}{\phi S_l} \geq 1 \end{cases} \quad (124)$$

Cette fonction tient compte du rapport entre l'espace occupé par le squelette ( $1 - \phi$ ) et par l'eau liquide ( $\phi S_l$ ) dans un volume. L'évolution de  $KS$  en fonction du degré de saturation et de la porosité totale est représentée sur la [Figure 2.9](#).



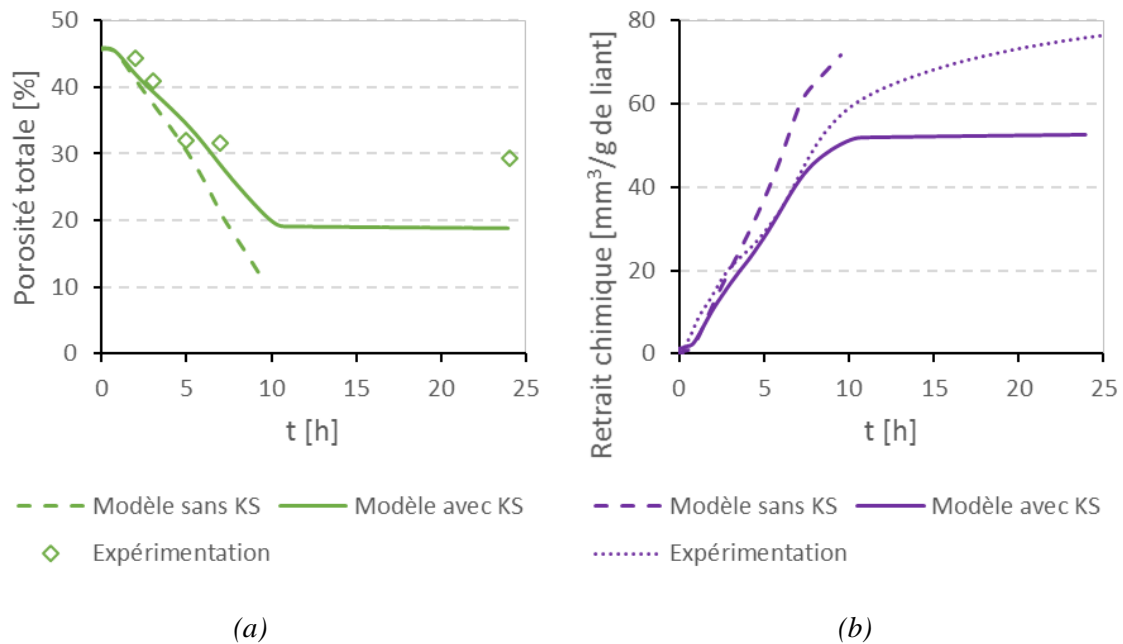
**Figure 2.9 :** Évolution du coefficient  $KS$  en fonction de  $\phi$  et  $S_l$

L'ajout du coefficient  $KS$  permet de ralentir la dissolution des réactifs en solution, voire l'avancement de l'hydratation. En effet, comme illustré sur la *Figure 2.10.a*, après 10 heures d'hydratation, le degré de saturation est environ 0,6 et devient stable. Ainsi, la simulation est capable de se poursuivre pour des temps supérieurs à 24 heures. Le calage avec des résultats expérimentaux est représenté sur les deux figures : la *Figure 2.10.b* et la *Figure 2.11*.



**Figure 2.10 :** Évolution du degré de saturation et de la quantité d'eau liée obtenue via le modèle cinétique avec  $KS$



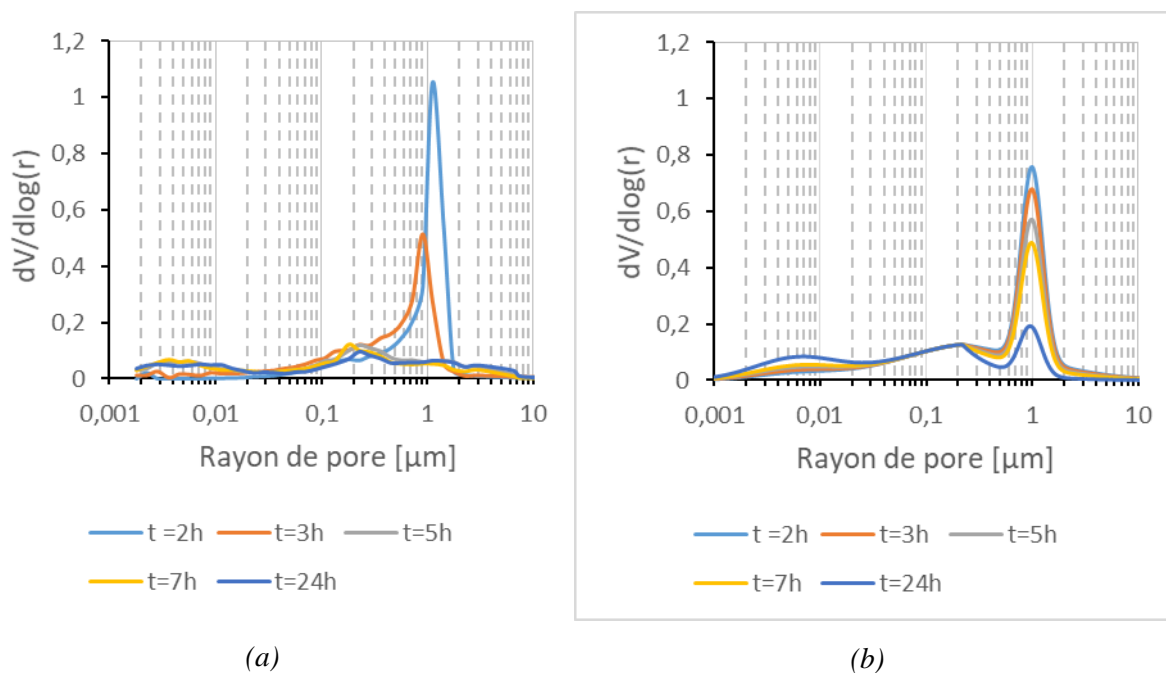


**Figure 2.11** : Comparaison des résultats obtenus via le modèle cinétique et l'expérimentation : a) Porosité totale et b) Retrait chimique

D'après les résultats expérimentaux, l'évolution de la masse d'eau liée et de la porosité totale se stabilise après 10 heures d'hydratation. Cette stabilisation est principalement due à une valeur faible de  $KS$  correspondant à des valeurs du degré de saturation et de la porosité à cette échéance (voir [Figure 2.9](#)). De plus, cette stabilisation signifie que l'hydratation est quasiment terminée, pourtant, le retrait chimique mesuré évolue encore. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le retrait chimique est obtenu par la méthode gravimétrique qui se base sur la mesure de masse. Dans les premiers temps après le mélange de l'eau et du liant, comme la pâte de ciment est encore liquide, l'eau peut rentrer facilement pour combler les vides créés par l'hydratation. Pourtant, lorsque le squelette rigide se forme, l'eau qui l'entoure a plus de difficulté à pénétrer au sein du réseau poreux. Les vides engendrés par les réactions chimiques ne peuvent plus être comblés immédiatement par l'eau venue de l'extérieur. Par conséquent, la mesure du retrait chimique n'est plus complètement homogène avec la mesure de la porosité totale et de l'eau liée.

Concernant les résultats numériques, l'effet de  $KS$  sur le ralentissement de l'hydratation est clairement observé. À chaque échéance, le modèle avec  $KS$  donne les valeurs de l'eau liée, de porosité et de retrait chimique inférieures à celles obtenues par le modèle de référence sans  $KS$ . De plus, le modèle arrive à décrire la stabilisation de l'évolution de ces valeurs, avec toutefois une sous-estimation de l'eau liée et de la porosité. Pour le retrait chimique, la différence pourrait être liée à la méthode de mesure, comme indiqué dans le paragraphe ci-dessus.

Ensuite, la distribution poreuse obtenue via le modèle proposé dans la partie [II.2.1.2](#) est comparée avec l'expérimentation ([Figure 2.12](#)).

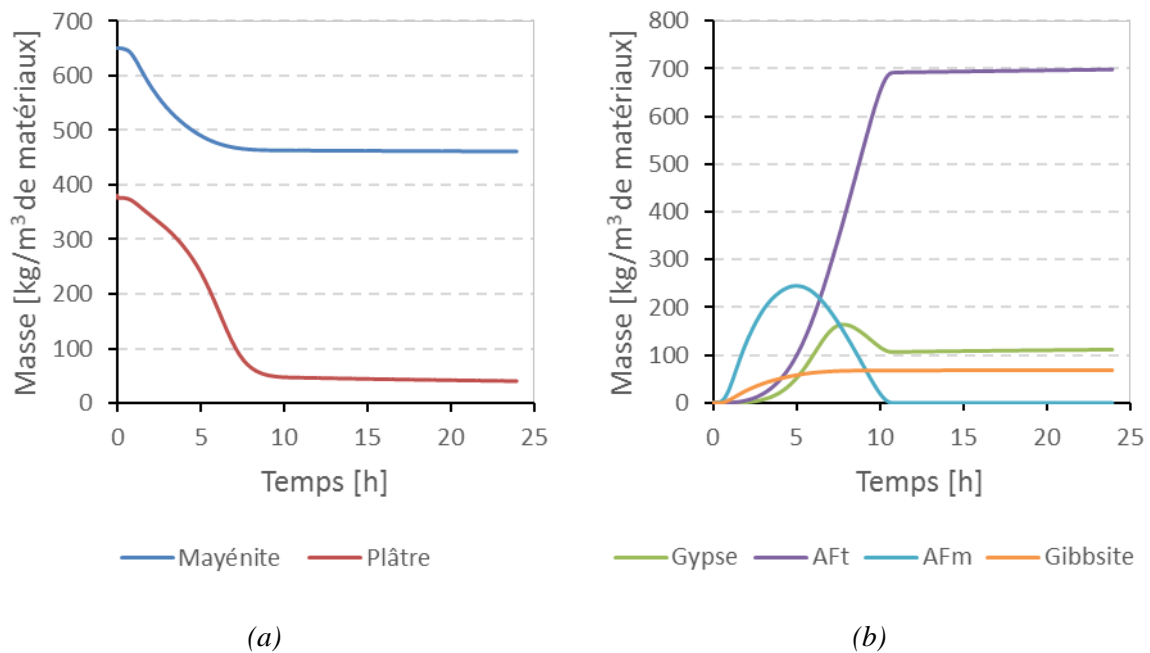


**Figure 2.12** : Distributions poreuses en fonction du temps obtenues via : a) experimentation et b) modélisation

Le modèle arrive à montrer les deux familles de pores principales. L’exactitude du modèle pourrait être améliorée en faisant varier le rayon de précipitation en fonction de l’évolution de la force ionique. La différence constatée pourrait être due à l’endommagement susceptible des échantillons lors de l’essai de la porosité au mercure.

#### 2.1.4.2 Suivi des phases réactives et hydratées au jeune âge

Comme nous avons abordé dans la synthèse bibliographique, la valeur ajoutée du modèle cinétique porte sur la capacité d’évaluer les cinétiques d’hydratation de différentes phases en solution. L’évolution des quantités de réactifs et d’hydrates, obtenue à l’aide du modèle avec KS est représentée sur la *Figure 2.13* pour les premières 24 heures. La quantité de chaque phase est calculée pour 1 m<sup>3</sup> de matériaux.

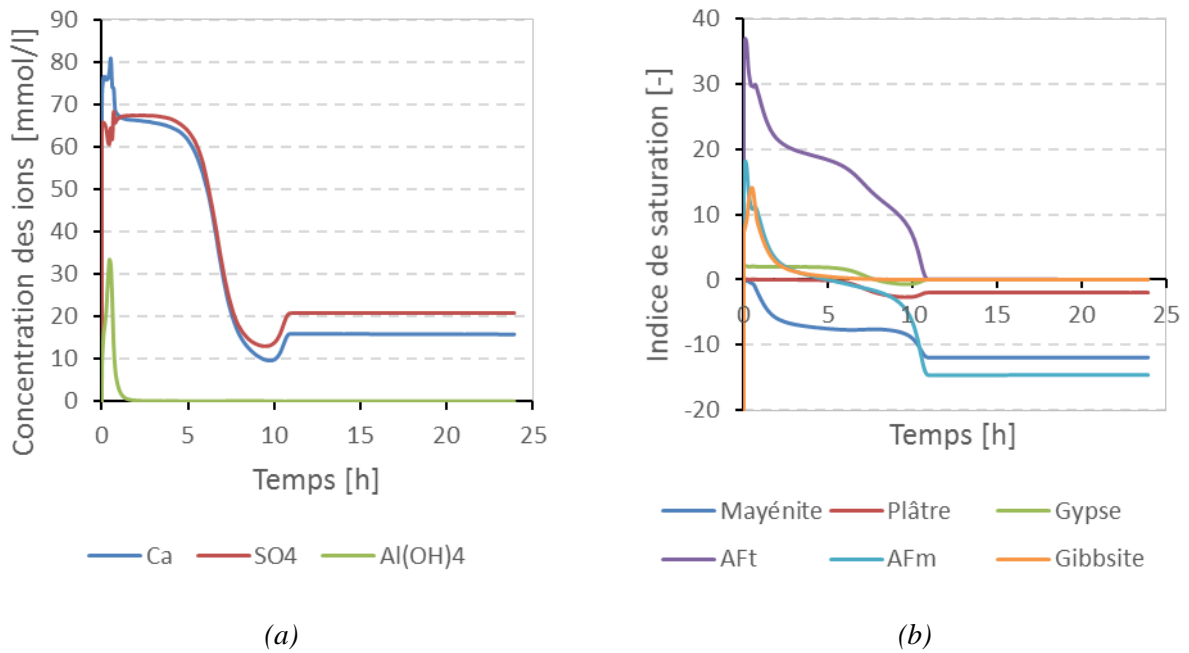


**Figure 2.13** : Évolution des phases obtenue via le modèle cinétique avec KS : (a) réactifs et (b) hydrates

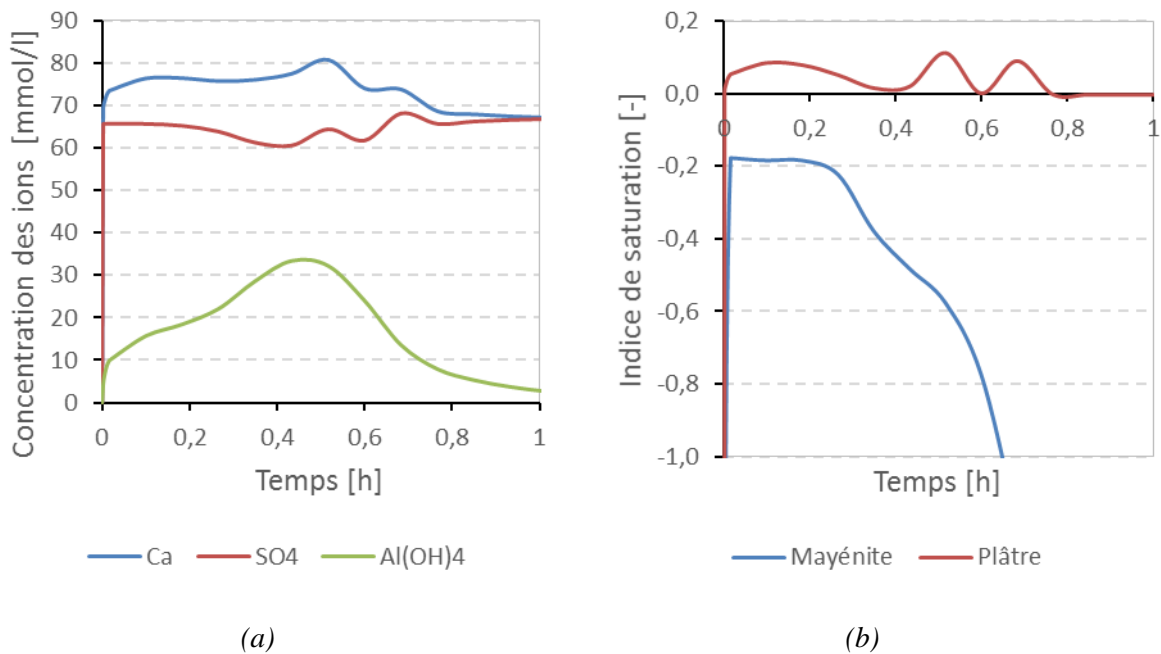
Concernant les réactifs, la dissolution de la mayénite est rapide pendant les premières heures. Au bout de 5 heures, près de 25 % de la mayénite est consommée. Après ce moment – là, l'évolution de cette phase devient stable. De son côté, le plâtre commence à se dissoudre immédiatement après le malaxage pour former du gypse. Au bout d'un jour, 89 % du plâtre est consommé. Le gypse, quant à lui, atteint sa quantité maximale à 8 heures, puis commence à se dissoudre.

Concernant les hydrates, l'AFm se forme avant la précipitation de l'ettringite. Cette formation précoce de l'AFm est aussi observée pendant l'hydratation du système Ciment alumineux – Sulfate de calcium étudié par *Georgin et Prud'homme (2015)* mais n'a pas été montrée expérimentalement.

Comme les taux d'avancement des réactions dépendent de l'indice de saturation qui est calculé par les concentrations des ions, l'évolution des quantités de phases peut être expliquée par l'évolution de ces deux grandeurs. Cette dernière est présentée sur la *Figure 2.14* pour les premières 24 heures. De plus, un zoom sur la première heure est reporté en *Figure 2.15*.



**Figure 2.14 :** Évolution de la concentration des ions (a) et de l'indice de saturation (b) obtenue via le modèle cinétique

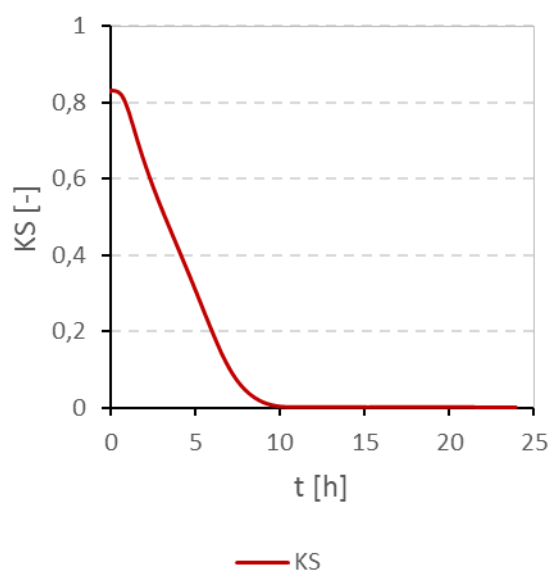


**Figure 2.15 :** Évolution de la concentration des ions (a) et de l'indice de saturation (b) obtenue via le modèle cinétique, zoom sur la première heure

Tout d'abord, la dissolution instantanée des réactifs se traduit par l'augmentation rapide de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  dès le début de l'hydratation (Figure 2.15.a). Comme le plâtre se dissout plus rapidement que les phases anhydres du CAC, la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$  sont supérieure à celle de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Kighelman, 2007; Lamberet, 2005). La solution

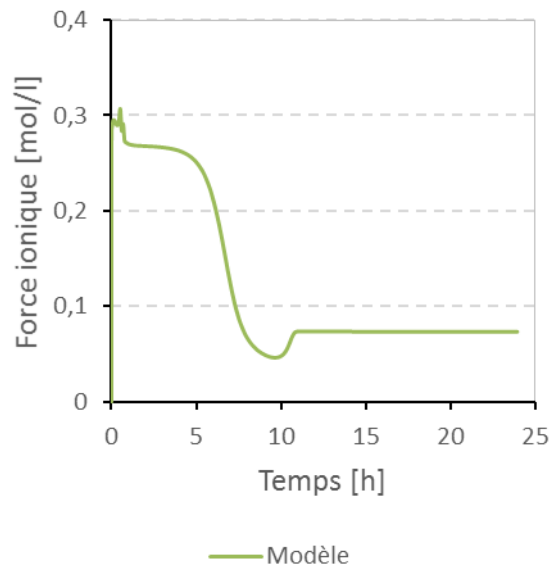
poreuse est toujours sous – saturé par rapport à la  $C_{12}A_7$ , tandis qu'elle est sur-saturée vis-à-vis du plâtre pendant la première heure (*Figure 2.15.b*). Ensuite, la *Figure 2.14.a* montre une diminution de la concentration de  $Ca^{2+}$  et de  $SO_4^{2-}$  pendant la période de 5 à 10 heures. Cette diminution est liée à l'augmentation de la vitesse de formation du gypse et de l'AFt (*Figure 2.13.b*). Concernant  $Al(OH)_4^-$ , sa concentration atteint la valeur maximal après 30 minutes d'hydratation (*Figure 2.15.a*), puis elle commence à diminuer à cause de la précipitation des hydrates. À partir de 1,5 heures, la concentration en  $Al(OH)_4^-$  de la solution est négligeable (moins de 0,5 mmol/l) parce que toute la quantité de  $Al(OH)_4^-$  fournie par la dissolution de la  $C_{12}A_7$  et du CA est consommée pour former des hydrates.

Ensuite, la *Figure 2.14.b* montre que la solution est sur-saturée par rapport à l'AFt et à l'AFm avec le même ordre de grandeur, la formation précoce de l'AFm est liée donc à la différence de constante de vitesse de réaction entre les deux phases ( $k_{AFt} < k_{AFm}$ ). Enfin, la stabilisation de l'évolution des phases après 10 heures est constatée car les réactions sont empêchées (la valeur de KS est proche à zéro). L'évolution de KS est illustrée sur la *Figure 2.16*.



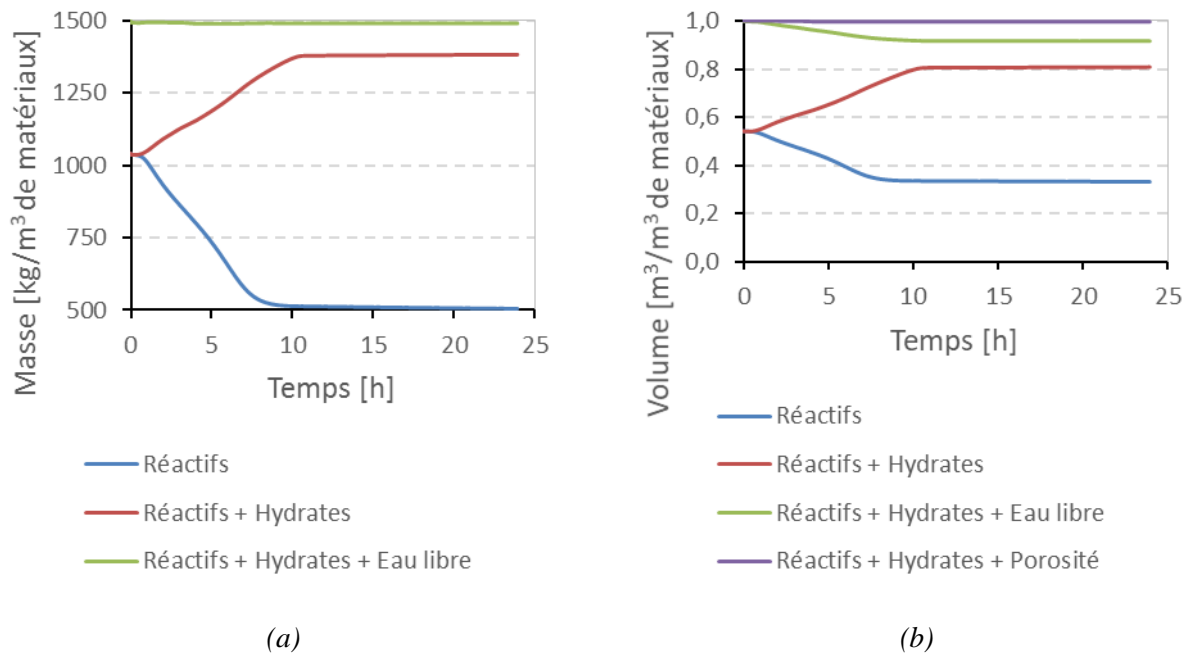
**Figure 2.16** : Évolution du coefficient KS en fonction du temps

Il faut vérifier aussi l'évolution de la force ionique en fonction du temps, comme illustré sur la *Figure 2.17*. On constate que la valeur de la force ionique en solution est toujours inférieure à 0,5 M, la condition d'application de la loi Davies (cf. l'équation (26)) est donc respectée.



**Figure 2.17 :** Évolution de la force ionique en fonction du temps

L'évolution de la masse et du volume des réactifs, des hydrates et de l'eau libre est présentée sur la Figure 2.18.



**Figure 2.18 :** Évolution des phases (réactifs, hydrates et eau libre) en masse (a) et en volume (b) obtenue via le modèle cinétique avec KS

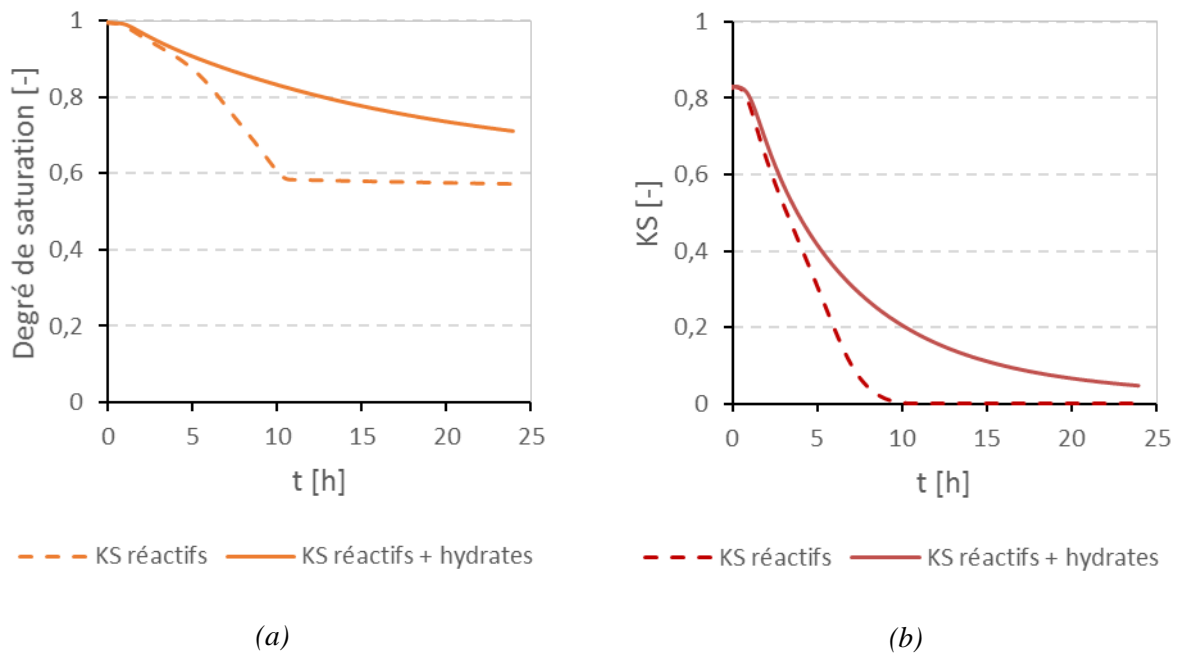
Nous observons la stabilisation du volume et de la masse des phases après 10 heures d'hydratation. Ce constat est cohérent avec l'évolution de la quantité d'eau liée (cf. Figure 2.10.b) et de la porosité totale (cf. Figure 2.11.a).

### 2.1.4.3 Influence de KS

Les hydrates ne peuvent que précipiter dans l'espace occupé par de l'eau capillaire. Au cours de l'hydratation, cet espace diminue, le taux d'avancement de la précipitation des hydrates devrait ralentir. Pour tenir compte de ce phénomène dans cette étude, la même fonction  $KS$  (cf. équation (124)) est utilisée pour des réactions de la précipitation des hydrates.

Une simulation est effectuée avec l'application de  $KS$  pour toutes les réactions (réactifs + hydrates), sauf l'auto-ionisation de l'eau ( $R_{19}$ ). Pour faire la distinction avec le modèle de référence ci-dessus, les résultats sont nommés respectivement «  $KS$  réactifs » pour le modèle de référence et «  $KS$  réactifs + hydrates » pour le modèle dans lequel le coefficient  $KS$  est appliqué pour toutes les réactions.

Tout d'abord, le ralentissement de l'hydratation est clairement observé dans le modèle «  $KS$  réactifs + hydrates ». Comme l'indiqué la *Figure 2.19*, l'hydratation est progressive et se poursuit pour des temps supérieurs à 24 heures. Dans le cas du modèle de référence, l'hydratation est quasiment arrêtée à partir de 10 heures.



**Figure 2.19** : Évolution du degré de saturation (a) et du coefficient  $KS$  (b) obtenue via les modèles «  $KS$  réactifs » et «  $KS$  réactifs + hydrates »

Ce ralentissement de l'hydratation a pour effet une sous-estimation de l'eau liée par rapport à l'expérimentation. En revanche, l'estimation de la porosité totale est améliorée (*Figure 2.20*).

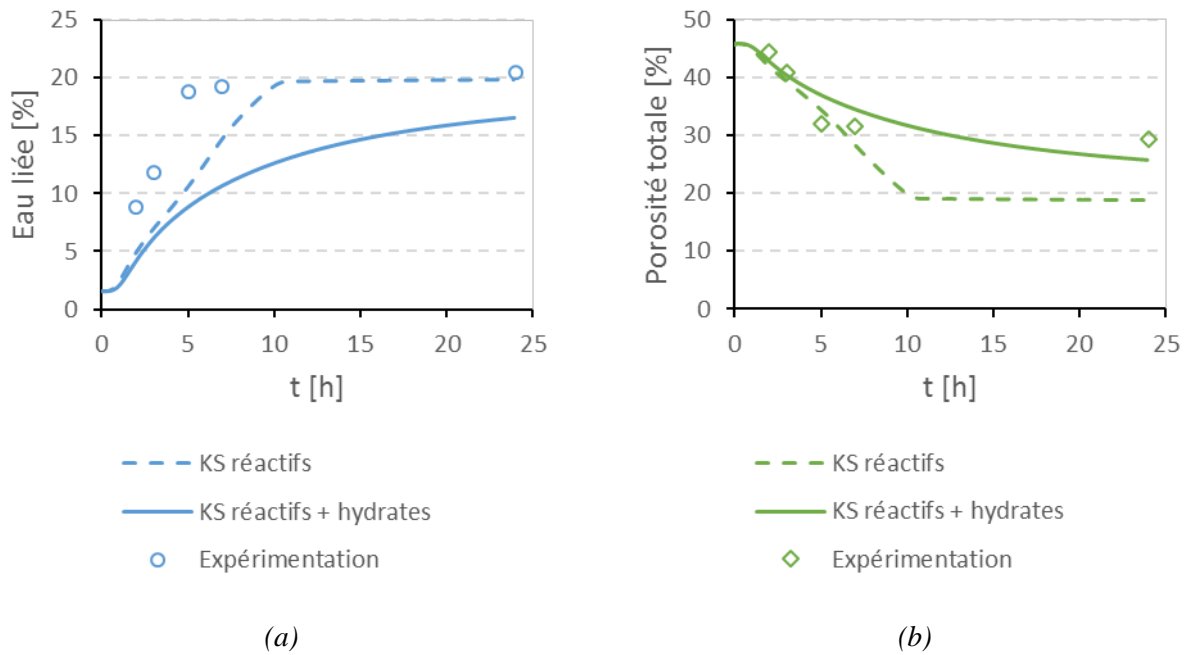


Figure 2.20 : Évolution de la quantité d'eau liée (a) et de la porosité totale (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates »

La diminution de la quantité d'eau liée par rapport au modèle de référence (16 % à 5 heures) est due à la réduction de la quantité d'hydrates formés. En effet, comme indiqué sur la Figure 2.21.b et sur la Figure 2.22.a, les quantités de phases dans les deux cas se ressemblent jusqu'à 5 heures d'hydratation, mise à part pour la quantité de gypse, qui est plus importante dans le cas « KS réactifs ».

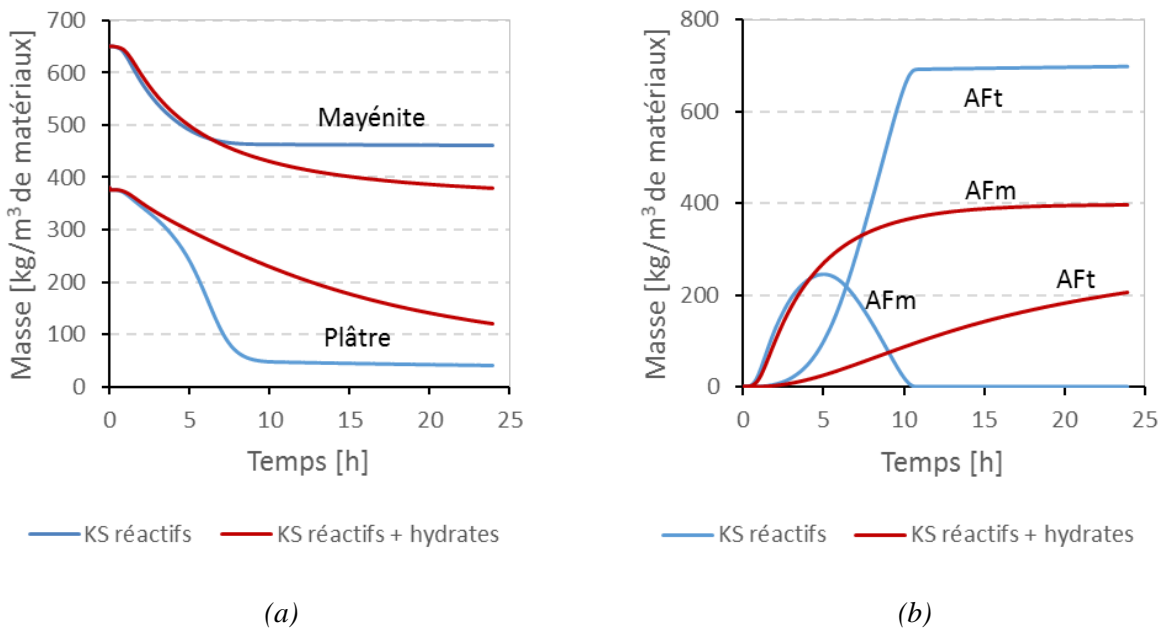
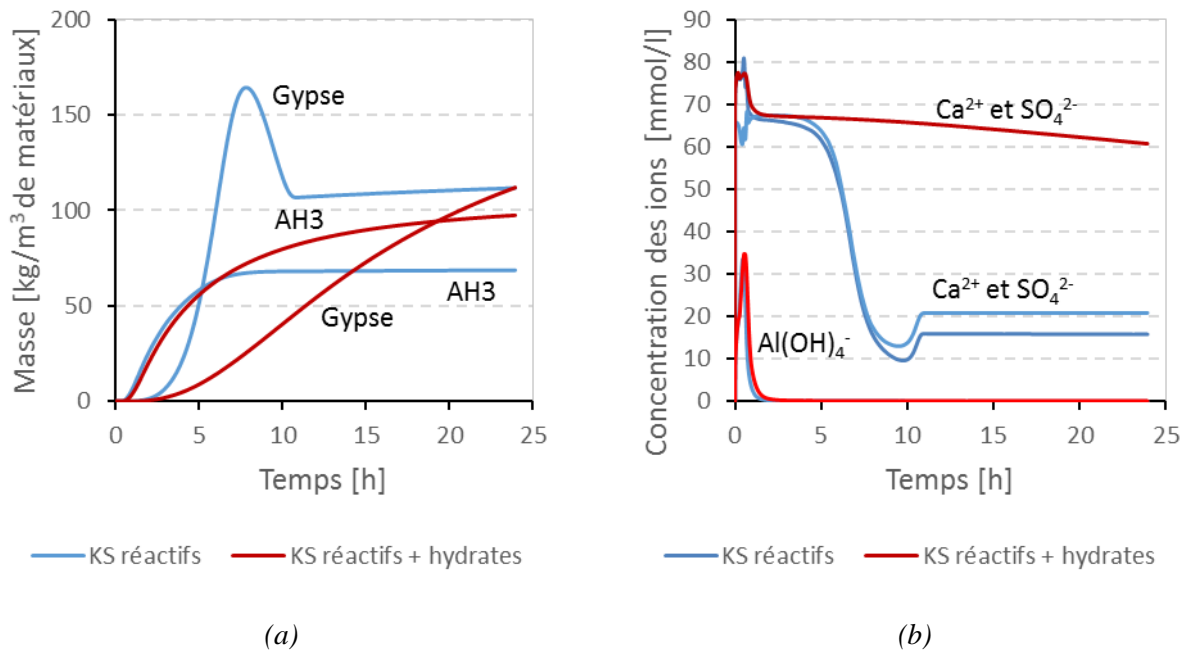


Figure 2.21 : Évolution des quantités de réactifs (a) et d'hydrates (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates »

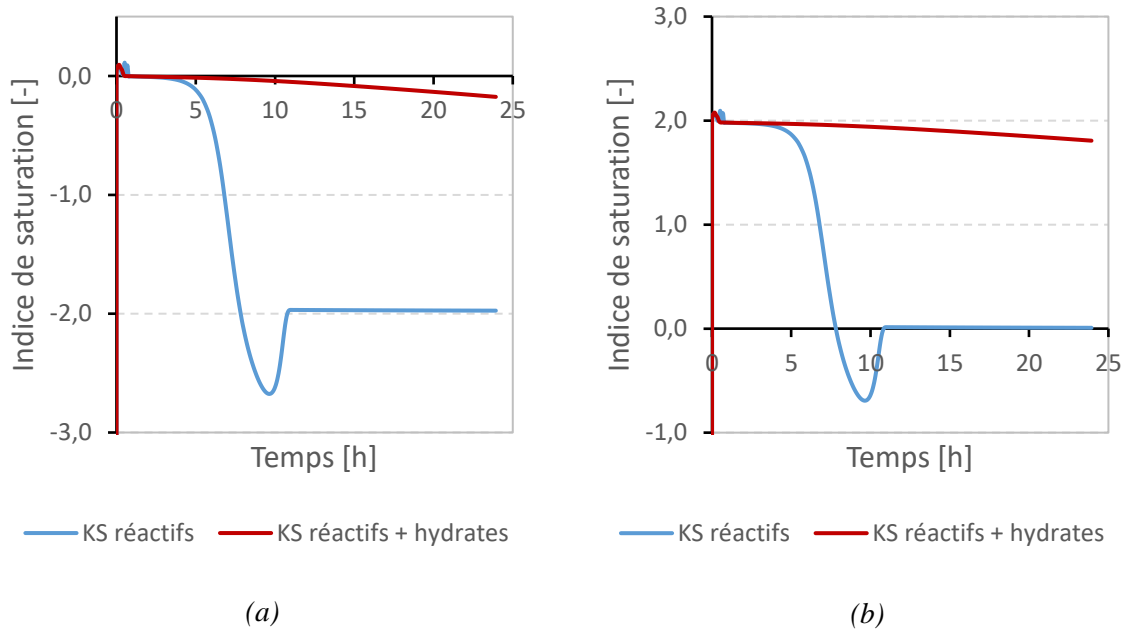




**Figure 2.22 :** Évolution des quantités d'hydrates (a) et de la concentration des ions (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates »

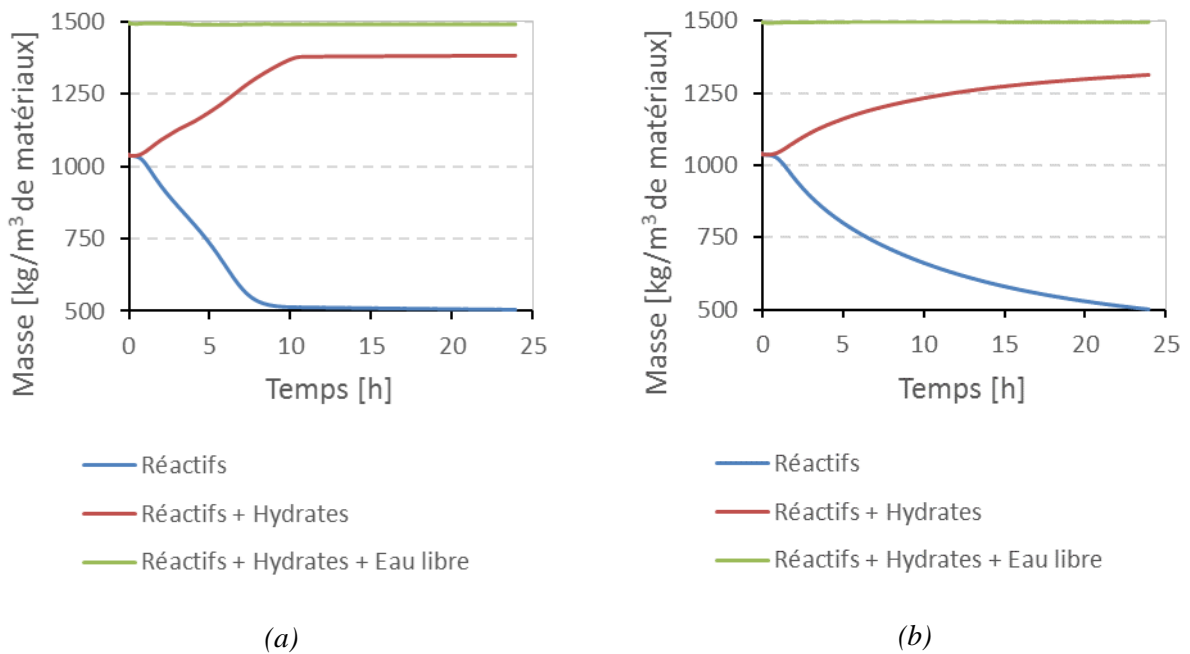
Après 10 heures d'hydratation, la quantité d'ettringite formée selon le modèle « KS réactifs + hydrates » ne représente que 13 % celle du modèle « KS réactifs ». Or, chaque mole d'ettringite précipité contient 32 molécules d'eau. Ainsi, l'augmentation de la quantité d'AFm (12 molécules d'eau dans un mol) et d'AH<sub>3</sub> (3 molécules d'eau dans un mol) dans le cas du modèle « KS réactifs+hydrate » n'est pas suffisante pour compenser la quantité d'eau liée. De plus, dans le cas du modèle « KS réactifs + hydrates », la chute de la concentration des ions Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> après 5 heures n'est plus observée (Figure 2.22.b). Cette différence est due principalement à la diminution importante de la vitesse moyenne de formation de l'ettringite (12 kg/(m<sup>3</sup>.h) par rapport à 110 kg/(m<sup>3</sup>.h) pendant la période de 5 à 10 heures). Enfin, la cinétique observée sur l'évolution de l'AFm (précipitation puis dissolution) disparaît à cause de la stabilisation de la concentration des ions.

Concernant le gypse, la quantité plus importante de gypse dans le cas « KS réactifs » est en raison d'un taux de dissolution plus important du plâtre. Ce dernier est la conséquence directe du taux de précipitation plus rapide du gypse. Comme illustré sur la Figure 2.23, l'indice de saturation du plâtre dans le modèle « KS réactifs » est plus négatif que celui trouvé dans le modèle « KS réactifs + hydrates ».

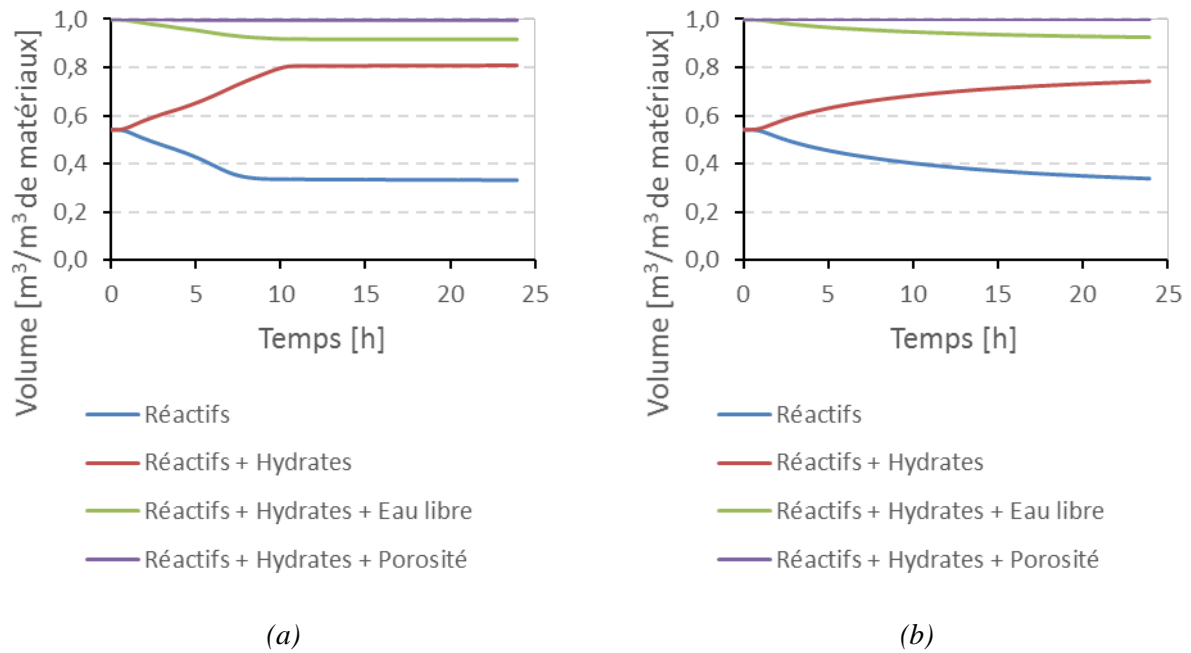


**Figure 2.23** : Évolution de l'indice de saturation du plâtre (a) et du gypse (b) obtenue via les modèles « KS réactifs » et « KS réactifs + hydrates »

Ensuite, l'évolution de la masse et du volume des phases (réactifs, hydrates, eau libre) est illustrée sur les deux figures : *Figure 2.24* et *Figure 2.25*.



**Figure 2.24** : Évolution de la masse des phases (réactifs, hydrates, eau libre) obtenue via les deux modèles : (a) « KS réactifs » et (b) « KS réactifs + hydrates »



**Figure 2.25 :** Évolution du volume des phases obtenu via les deux modèles : (a) « KS réactifs » et (b) « KS réactifs + hydrates »

La différence entre les deux cas est clairement observée. La stabilisation de l’hydratation après 10 heures constatée dans le cas du modèle « KS réactifs » disparaît dans le cas du modèle « KS réactifs + hydrates ».

### 2.1.5 Diffusion des ions dans un milieu poreux

Dans les parties ci-dessus, l’hydratation d’un échantillon de pâte pure ettringitique se produit en condition endogène. Par conséquent, l’évolution de la microstructure et des propriétés hydriques est homogène à travers l’échantillon. Pourtant, lorsque une éprouvette de pâte de ciment est mise en contact avec l’extérieure, des gradients hydriques apparaissent à cause de la différence de l’humidité relative au cœur de l’éprouvette et celle de l’environnement. Le départ d’eau dû à ces gradients provoque aussi un gradient de concentration des ions présents en solution. Dans le cas du jeune âge, ce gradient influence l’avancement des réactions chimiques et devrait être pris en compte.

En reprenant l’équation (48), comme la quantité d’ion  $i$  doit être maintenant rapportée au volume d’eau libre  $V_{eau\_libre} = \phi \cdot S_l$  dans  $1 \text{ m}^3$  de matériaux, la variation de la concentration d’un ion  $C_i$  [ $\frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \text{ d'eau libre}}$ ] est calculée comme suit :

$$\frac{dC_i}{dt} = \text{div}(D_{ions} \mathbf{grad} C_i) + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l} \quad (125)$$

Où :

$C_i = \frac{n_i}{\phi S_l}$  [ $\frac{\text{moles}}{\text{m}^3 \text{ d'eau libre}}$ ] : la concentration de l’ion  $i$  dans un volume d’eau libre

$D_{ions}$  [ $m^2/s$ ] est le coefficient de la diffusion des ions. La valeur de ce coefficient pour différents ions dans l'eau libre peut se trouver dans des manuels physico-chimiques (par exemple (*Weast, Astle, & Beyer, 1988*)). Le *Tableau 2.4* suivant présente les valeurs de  $D_{ions}$  pour les principaux ions de notre étude.

**Tableau 2.4** : Coefficient de diffusion des différents ions dans l'eau libre (*Samson, Marchand, & Snyder, 2003*)

Ion	$D_{ions}$ [ $10^{-9} \frac{m^2}{s}$ ]
OH <sup>-</sup>	5,273
Na <sup>+</sup>	1,334
K <sup>+</sup>	1,957
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,065
Ca <sup>2+</sup>	0,792
Cl <sup>-</sup>	2,032

Par soucis de simplification, une unique valeur  $D_{ions} = 10^{-9} m^2/s$  a été utilisée pour tous les ions présents dans la solution poreuse.

De plus, il faut noter que l'équation (125) est une formule simplifiée de l'équation de diffusion des ions dans la solution poreuse. Elle ne tient pas compte de l'effet de l'activité chimique ni de potentiel électrique. La formule complète peut être trouvée dans la littérature (*Baroghel-Bouny et al., 2011; Samson et al., 2003*).

En tenant compte de la définition  $C_i = \frac{n_i}{\phi S_l} [\frac{moles}{m^3 d'eau libre}]$ , on peut écrire :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\phi S_l} \frac{dn_i}{dt} - \frac{n_i}{(\phi S_l)^2} \left( \phi \frac{dS_l}{dt} + S_l \frac{d\phi}{dt} \right) \quad (126)$$

De manière identique, le gradient de concentration des ions s'exprime :

$$\mathbf{grad}C_i = \frac{1}{\phi S_l} \mathbf{grad}n_i - \frac{n_i}{(\phi S_l)^2} (\phi \mathbf{grad}S_l + S_l \mathbf{grad}\phi) \quad (127)$$

En injectant (126) et (127) dans (125), nous obtenons :

$$\frac{1}{\phi S_l} \frac{dn_i}{dt} + \mathit{div} \left( -\frac{D_{ions}}{\phi S_l} \mathbf{grad}n_i + \frac{D_{ions}n_i}{\phi S_l^2} \mathbf{grad}S_l + \frac{D_{ions}n_i}{S_l \phi^2} \mathbf{grad}\phi \right) = \frac{n_i}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{n_i}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l} \quad (128)$$

## 2.2 Application du modèle de séchage isotherme

Le modèle de séchage isotherme présenté dans la partie 1.5.3 est utilisé pour comparer avec les essais de séchage effectué par *Mainguy (1999)*.

### 2.2.1 Essai de séchage isotherme sur un matériau déjà mûré

L'expérimentation utilisée pour valider le modèle de séchage isotherme a été réalisée par *Baroghel-Bouny et al. (1999)*. Il s'agit des séchages isothermes réalisés sur des pâtes et des bétons ordinaires ou de haute résistance. Des éprouvettes cylindriques de 16 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur sont placées dans une étuve. L'humidité relative au sein de cette étuve est contrôlée par une solution saline. Dans le cas étudié par l'auteur, une humidité relative de  $50 \pm 5 \%$  est assurée au cours de l'expérience. La température de l'expérience est constante et fixée à  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour pouvoir négliger l'influence du retrait d'auto-dessiccation sur le séchage, les éprouvettes sont à l'âge de deux ans au moment de l'essai.

Les contours des éprouvettes sont protégés des transferts hydriques par des papiers d'aluminium. Il est alors supposé que les transferts de masse ne s'effectuent que dans la direction de l'axe des éprouvettes (le séchage est unidirectionnel).

Pour la comparaison, on a choisi le résultat sur la pâte de ciment Portland, nommé CO, comme la référence.

### 2.2.2 Implémentation du modèle dans COMSOL Multiphysics

Le système d'équations aux dérivées partielles (PDEs) est utilisé pour implémenter ce modèle.

Dans COMSOL Multiphysics, une PDE est de la forme suivante :

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \nabla u + a u = f \quad (129)$$

Dans cette équation,  $u$  est une variable ;  $e_a, d_a, c, \alpha, \beta, \gamma, a$  sont des coefficients. Dans le cas où  $\mathbf{u}$  est un vecteur, ces coefficients ont une forme matricielle. Dans la notation de COMSOL, le symbole  $\nabla$  applique à une variable scalaire ou vectorielle pour représenter les opérations de divergence et de gradient comme suit :

$$\nabla u = \text{grad}(u)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \text{div}(\mathbf{u})$$

Il faut surligner que les expressions ci-dessus sont applicables en coordonnées cartésiennes mais pas en coordonnées cylindriques ni en sphériques.

Les équations présentées dans le *Tableau 1.7* sont implémentées dans COMSOL de manière suivante :

Pour équation 1 :

$$d_{a_{s_l}} \frac{\partial S_l}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\gamma} + a_{s_l} S_l = f_{s_l}$$

Avec :

$$d_{a_{S_l}} = \left( \rho_l - \frac{M_v p_v}{RT} \right) \phi \quad \boldsymbol{\gamma} = \mathbf{w}_l + \mathbf{w}_v$$

$$a_{S_l} = -\frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t} \quad f_{S_l} = -\frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t}$$

Pour équation [2] :

$$d_{a_{p_a}} \frac{\partial p_a}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\gamma} + a_{p_a} p_a = 0$$

Avec :

$$d_{a_{p_a}} = \frac{M_a}{RT} \phi (1 - S_l) \quad \boldsymbol{\gamma} = \mathbf{w}_a$$

$$a_{p_a} = -\frac{M_a}{RT} \phi \frac{\partial S_l}{\partial t}$$

Pour équation [3] :

$$d_{a_{p_v}} \frac{\partial p_v}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\gamma} = f_{p_v}$$

Avec :

$$d_{a_{p_v}} = 1 - \frac{\rho_l RT}{M_v p_v} \quad f_{p_v} = -\frac{\partial p_a}{\partial t} + \frac{dp_c}{dS_l} \frac{\partial S_l}{\partial t}$$

## 2.2.3 Configuration du modèle de séchage isotherme

### 2.2.3.1 Conditions initiales

Après leur fabrication, les éprouvettes sont protégées des échanges avec l'extérieur pendant 2 ans. À l'issue de cette période, la réaction d'hydratation est terminée et le matériau a atteint un équilibre hydrique. L'humidité relative au sein du matériau est alors uniforme et considérée comme la valeur initiale de l'expérience de séchage. Cette valeur, nommé  $h^{ini}$ , ainsi que celle de la masse de chacun des matériaux testés sont regroupées dans le [Tableau 2.5](#).

**Tableau 2.5** : Conditions initiales du modèle de séchage en isotherme

Matériaux	BO	CO
Humidité relative initiale $h^{ini}$ [-]	0,9	0,85
Masse initiale $m^{ini}$ [kg]	4,9076	4,1954

La deuxième condition initiale porte sur la pression totale de gaz au début de l'essai. Cette dernière, notée  $p_g^{ini}$ , est supposée uniforme dans les éprouvettes et égale à la pression atmosphérique ( $p_g^{ini} =$

$p_{atm}$ ). À partir de ces deux conditions initiales ( $h^{ini}$  et  $p_g^{ini}$ ), les valeurs des pressions de vapeur d'eau et d'air sec au début de l'essai sont déduites :

$$\begin{cases} p_v^{ini} = p_{vs} * h^{ini} \\ p_a^{ini} = p_g^{ini} - p_v^{ini} \end{cases} \quad (130)$$

Le degré de saturation initial est calculé à partir de la loi de Kelvin – Laplace (67) et la relation (68) :

$$S_l^{ini} = \left( 1 + \left( -\frac{\rho_l RT}{aMv} \ln(h^{ini}) \right)^{\frac{b}{b-1}} \right)^{-1/b} \quad (131)$$

### 2.2.3.2 Conditions limites

À partir du début de l'essai, les éprouvettes sont soumises à une humidité relative constante  $h^{ext} = 0,5$ , tandis que l'air extérieure est supposée à la pression atmosphérique  $p_g^{ext} = p_{atm}$ . Comme pour les conditions initiales, ces deux conditions sont équivalentes à imposer les pressions de vapeur d'eau et d'air sec :

$$\begin{cases} p_v^{ext} = p_{vs} * h^{ext} \\ p_a^{ext} = p_g^{ext} - p_v^{ext} \end{cases} \quad (132)$$

L'équilibre thermodynamique de l'eau sous formes liquide et gazeuse est supposé vérifié à la surface soumise au séchage des éprouvettes. Cette hypothèse autorise le calcul du degré de saturation au bord de l'éprouvette, de même manière que la condition initiale :

$$S_l^{ext} = \left( 1 + \left( -\frac{\rho_l RT}{aMv} \ln(h^{ext}) \right)^{\frac{b}{b-1}} \right)^{-1/b} \quad (133)$$

### 2.2.3.3 Valeurs des paramètres

Les valeurs des paramètres utilisés dans le modèle sont présentées dans le [Tableau 2.6](#).

**Tableau 2.6** : Paramètres utilisés pour le modèle de séchage isotherme

Paramètre	Valeur	Référence
$\rho_l$	1000 kg/m <sup>3</sup>	<i>(Mainguy et al., 2001)</i>
$M_v$	0,018 kg/mol	
$M_a$	0,029 kg/mol	
$R$	8,314 J/(mol.K)	

$T$	293,15 K	
$T_0$	273,15 K	
$p_{vs}$	2333 Pa	
$p_{atm}$	101325 Pa	
$\eta_l$	0,001 Pa.s	
$\eta_g$	$1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa.s	
$\phi$	0,303	(Baroghel-Bouny et al., 1999)

La seule propriété de matériau reste à définir est la perméabilité intrinsèque  $\kappa$ . Pour des matériaux de faible perméabilité comme des matériaux à base cimentaires, une mesure directe nécessite un grand gradient de pression, ce qui rend la mesure imprécise (Mainguy et al., 2001). En effet, pour tels matériaux, l'essai de séchage peut fournir une meilleure évaluation de ce paramètre, en se basant sur la mesure de la perte de masse.

#### 2.2.3.4 Calcul de la perte de masse

Afin de comparer avec des résultats expérimentaux, la perte de masse de l'éprouvette au cours du séchage doit être calculée. Cette valeur (en kg) est évaluée à partir des flux massiques au bord du matériau :

$$\Delta m_{absolue} = 2S_{sèche} \int_0^t (\mathbf{w}_l + \mathbf{w}_v)_{x=0} \cdot \mathbf{n} dt \quad (134)$$

Dans cette équation,  $S_{sèche}$  est la surface soumise au séchage,  $\mathbf{n}$  est le vecteur normal de cette surface.

Cette perte de masse absolue peut aussi être calculée par la variation de masse de différentes formes d'eau :

$$\Delta m_{abs.} = S_{sèche} \int_L (m_{eau\_liquide}^{ini} + m_{eau\_vapeur}^{ini} - m_{eau\_liquide} - m_{eau\_vapeur}) \quad (135)$$

Les masses sont calculées pour  $1 \text{ m}^3$  de matériaux comme suit :

$$m_{eau\_liquide}^{ini} = \rho_l \phi S_l^{ini} \quad (136)$$

$$m_{eau\_vapeur}^{ini} = \frac{M_v}{RT} p_v^{ini} \phi (1 - S_l^{ini}) \quad (137)$$

$$m_{eau\_liquide} = \rho_l \phi S_l \quad (138)$$



$$m_{eau\_vapeur} = \frac{M_v}{RT} p_v \phi (1 - S_l) \quad (139)$$

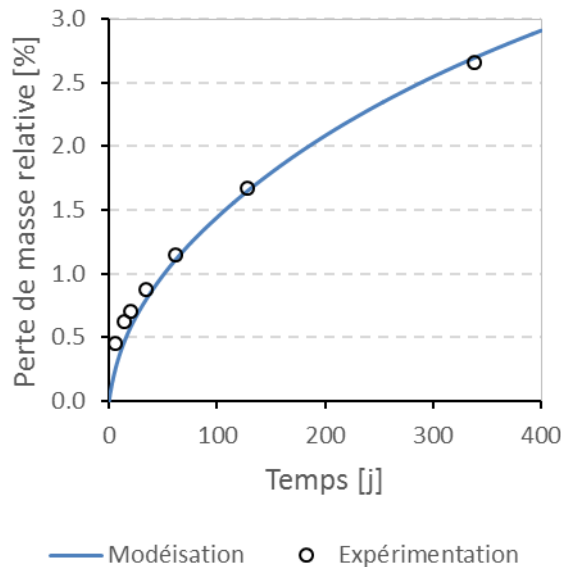
La perte de masse relative est donc :

$$\Delta m_{rel.} = \frac{\Delta m_{abs.}}{m^{ini}} 100\% \quad (140)$$

## 2.2.4 Résultat du modèle complet de séchage en isotherme

### 2.2.4.1 Identification de la valeur de perméabilité intrinsèque

L'évaluation de la perméabilité intrinsèque est effectuée en recherchant la valeur permettant la meilleure restitution de cinétique de perte de masse expérimentale. En utilisant le modèle décrit dans la partie 1.5.3, on trouve la valeur de  $\kappa = 1 * 10^{-21} m^2$  qui permet de reproduire la courbe obtenue expérimentalement. Le résultat est représenté sur la *Figure 2.26*.



**Figure 2.26** : Comparaison de la perte de masse obtenue par le modèle complet de séchage en isotherme et l'expérimentation de (Baroghel-Bouny et al., 1999)

Dans une étude sur les propriétés de transfert hydriques des matériaux cimentaires, *Zhang et al. (2016)* ont conclu que pour des matériaux cimentaires constitués de ciment Portland et dont le ratio E/C varie entre 0,4 et 0,5, l'ordre de grandeur de la perméabilité devrait être environ  $10^{-21} m^2$ .

Comme indiqué précédemment, la perte de masse absolue peut être calculée par deux manières différentes grâce à les équations (134) et (135), nommée respectivement « perte obtenue via flux d'eau » et « perte obtenue via variation eau ». Les résultats obtenus par ces deux manières ont été comparés et une concordance parfaite démontre l'exactitude du modèle, comme indiqué sur la *Figure 2.27*.

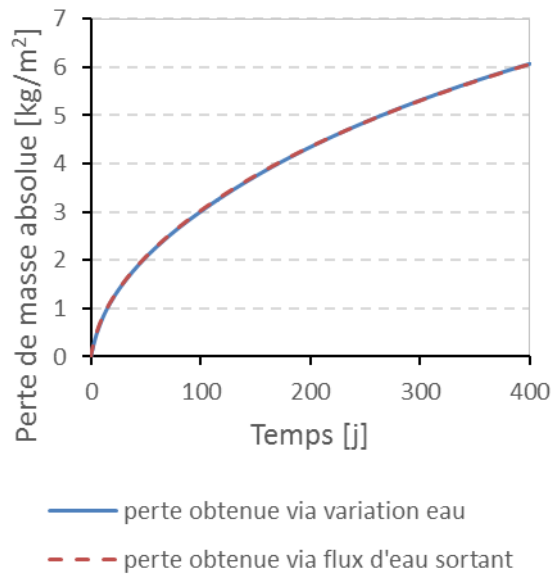


Figure 2.27 : Comparaison de la perte de masse absolue obtenue par deux manières de calcul

#### 2.2.4.2 Modes de transport d'humidité pendant le séchage

Au cours du séchage, l'eau peut être partie de l'échantillon par deux mécanismes : soit l'évaporation au sein de l'échantillon et le quitter par la diffusion gazeuse (1 puis 2), soit le déplacement par transport darcéen sous forme liquide jusqu'au bord puis l'évaporation à la surface (1' puis 2'). La quantité d'eau partie par chaque mécanisme peut être calculée en considérant des flux massiques de l'eau vapeur et l'eau liquide à la surface soumise au séchage.

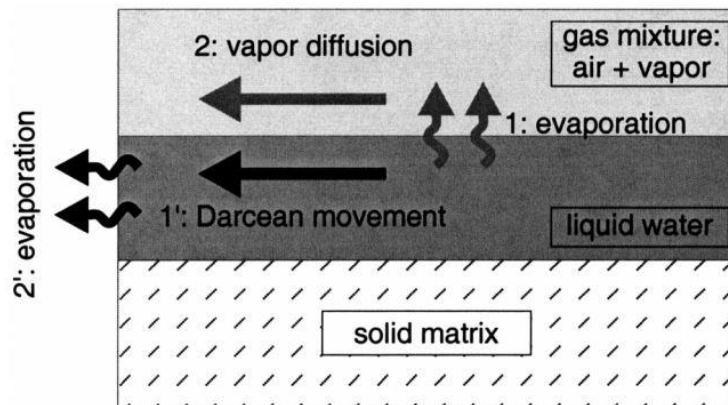
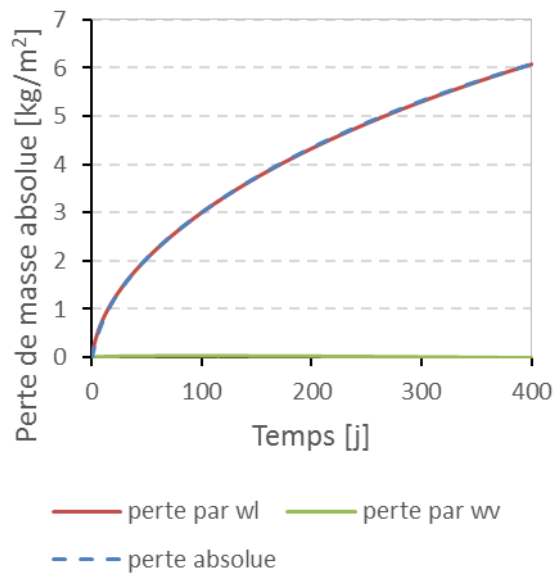


Figure 2.28 : Représentation schématique de deux mécanismes de transport d'humidité (tiré de (Mainguy et al., 2001))

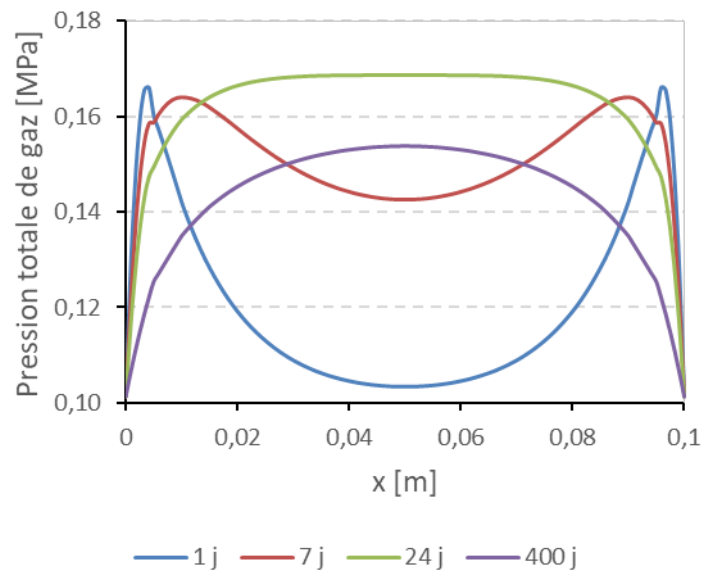
La contribution de chaque mode de transport d'humidité à la perte de masse absolue totale est reportée en Figure 2.29. On constate que seulement le transport d'humidité sous forme liquide contribue à la perte de masse de l'échantillon soumis au séchage.



**Figure 2.29** : Contribution des modes de transferts d'humidité à la perte de masse

### 2.2.4.3 Existence d'une surpression de gaz

Contrairement à la supposition d'une pression de gaz constante, l'évolution de la pression de gaz obtenue à partir du modèle complet montre une surpression de pression à la surface, comme indiqué sur la [Figure 2.30](#).



**Figure 2.30** : Pression totale de gaz en fonction de la hauteur et pour différentes échéances

Une équation gérant la pression de gaz peut être obtenue en combinant les deux équations (53), (54) :

$$\frac{\partial}{\partial t} [p_g \phi (1 - S_l)] = -RT \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{w}_v}{M_v} + \frac{\mathbf{w}_a}{M_a} \right) + \frac{RT}{M_v} m_{l \rightarrow v} \quad (141)$$

En utilisant l'expression (74) de  $\mathbf{w}_j$  et compte tenu du fait que  $\frac{p_a}{p_g} = -\mathbf{grad} \frac{p_v}{p_g}$ , on a :

$$RT \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{w}_v}{M_v} + \frac{\mathbf{w}_a}{M_a} \right) = -p_g \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \mathbf{grad}(p_g) \quad (142)$$

En développant la dérivée temporelle dans (141), on aboutit à :

$$\phi(1 - S_l) \frac{\partial p_g}{\partial t} = \frac{RT}{M_v} m_{lv} + p_g \frac{\kappa}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \operatorname{div}(\mathbf{grad} p_g) + \phi p_g \frac{\partial S_l}{\partial t} \quad (143)$$

L'équation (143) permet de distinguer les trois composantes qui contribuent à la variation de la pression de gaz.

Tout d'abord, le terme faisant intervenir le taux d'évaporation  $m_{lv}$  est positif, il tend donc à augmenter la pression de gaz au-delà de la pression atmosphérique. Cette contribution est détaillée dans la littérature (Mainguy, 1999; Mainguy et al., 2001). En effet, la surpression ne peut pas être due à l'augmentation de la pression de vapeur d'eau dans les pores, étant donné que cette dernière est limitée par la pression de vapeur saturante. Comme l'eau évaporée ne peut pas s'accumuler sur place, elle est forcée de diffuser vers l'atmosphère environnant l'échantillon. Selon la loi de Fick, il existe une contre-diffusion d'air sec qui se produit simultanément à cette diffusion de la vapeur d'eau. L'arrivée de l'air sec compense alors le départ de l'eau évaporée. De plus, contrairement à la pression de vapeur d'eau, la pression de l'air sec n'a aucune limite physique, l'augmentation de cette dernière provoque la surpression observée. Ensuite, le terme concernant la dérivée temporelle du taux de saturation est négatif (dans le cas du séchage, c'est-à-dire  $\frac{\partial S_l}{\partial t} < 0$ ), il tend donc à diminuer la pression de gaz. C'est la réduction du taux de saturation dans les pores qui engendre cette dépression (Thiery et al., 2007). Enfin, le terme de divergence est associé au transport darcéen de la phase gazeuse qui peut dissiper toute variation de la pression de gaz, quel qu'en soit son origine.

En conséquence, l'observation de la surpression ou de la dépression dépend des temps caractéristiques où se produisent ces trois mécanismes ci-dessus.

#### 2.2.4.4 Modèle simplifié de séchage en isotherme

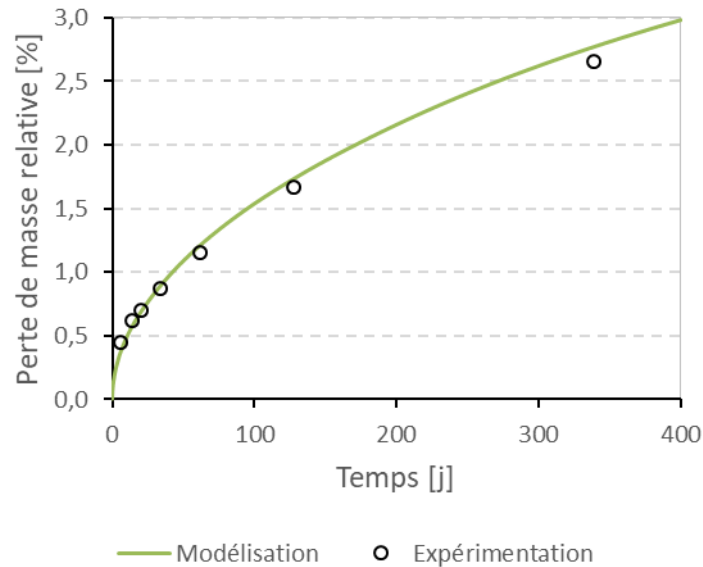
L'analyse des modes de transport d'humidité a montré l'absence du transfert d'eau sous forme vapeur. Par conséquent, il est intéressant de considérer une modélisation plus simple qui se base uniquement sur le transport d'humidité sous forme liquide. En ignorant les mouvements diffusifs et darcéens des phases gazeuses ( $\mathbf{w}_v; \mathbf{w}_a \cong \mathbf{0}$ ) ainsi que l'évaporation dans l'éprouvette ( $m_{lv} = 0$ ), en considérant que le gradient de pression de gaz reste négligeable devant le gradient de la pression capillaire (ce qui implique  $\mathbf{grad} p_c = -\mathbf{grad} p_l$ ), le séchage est décrit à partir d'une seule équation :

$$\phi \frac{\partial S_l}{\partial t} + \operatorname{div}(D_l \mathbf{grad} S_l) = 0 \quad (144)$$

Avec  $D_l = \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{dp_c}{dS_l} [\frac{m^2}{s}]$  est le coefficient de diffusion hydraulique.

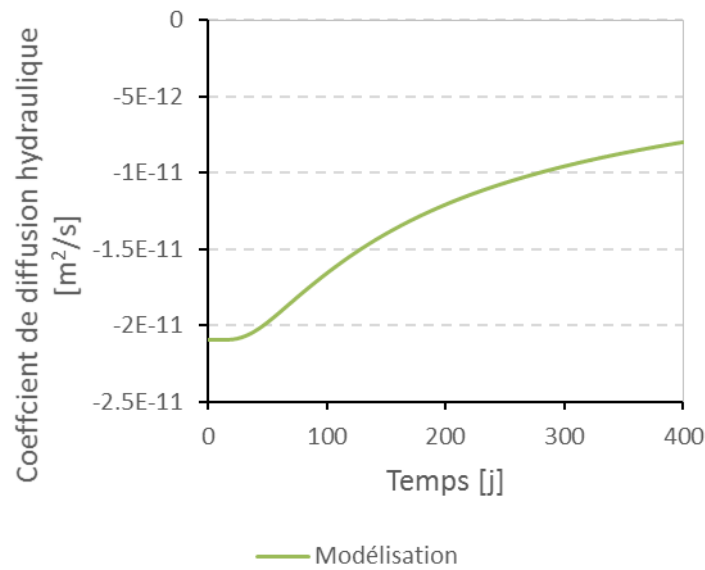
Pour ce modèle simplifié, la condition initiale et limite ne porte que sur le degré d'hydratation.

La perte de masse obtenue à partir de cette modélisation avec la même valeur de K identifiée pour le modèle complet est représentée sur la *Figure 2.31*. Elle montre que le modèle simplifié tenant compte uniquement le transport d'eau sous forme liquide est capable de prévoir la cinétique de la perte de masse.



**Figure 2.31** : Comparaison de la perte de masse obtenue par le modèle simplifié et l'expérimentation

De plus, la valeur du coefficient de diffusion hydraulique  $D_l$  varie entre  $-1 \div -2.5 * 10^{-11} m^2/s$ , elle est dans la fourchette de valeur de  $D_l$  trouvée dans le travail de *Perrin et al. (1998)*. La *Figure 2.32* montre l'évolution de ce coefficient au cœur de l'échantillon.



**Figure 2.32** : Évolution du coefficient de diffusion hydraulique au milieu de l'échantillon

#### 2.2.4.5 Modèle de séchage avec une pression de gaz constante

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de l'hypothèse d'une pression de gaz constante sur la restitution de la courbe de perte de masse pour des différents matériaux : matériaux de faible perméabilité (valeur de  $\kappa$  est de l'ordre de  $10^{-21} m^2$ ) et des matériaux plus perméable (valeur de  $\kappa$  est de l'ordre de  $10^{-17} m^2$ )

L'hypothèse de pression de gaz constante nous conduit à réécrire les équations du modèle présenté dans la partie 1.5.3, en notant que  $\mathbf{grad}p_g = 0$ .

Tout d'abord, l'expression des flux massiques sont maintenant comme suit :

$$\mathbf{w}_l = \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{dp_c}{dS_l} \mathbf{grad}S_l \quad (145)$$

$$\mathbf{w}_v = -\frac{M_v}{RT} D \mathbf{grad}p_v \quad (146)$$

$$\mathbf{w}_a = -\frac{M_a}{RT} D \mathbf{grad}p_a \quad (147)$$

Par une démarche identique présentée dans la partie 1.5.3, nous arrivons à un système d'équation pour les trois variables  $S_l, p_v, p_a$  comme suit :

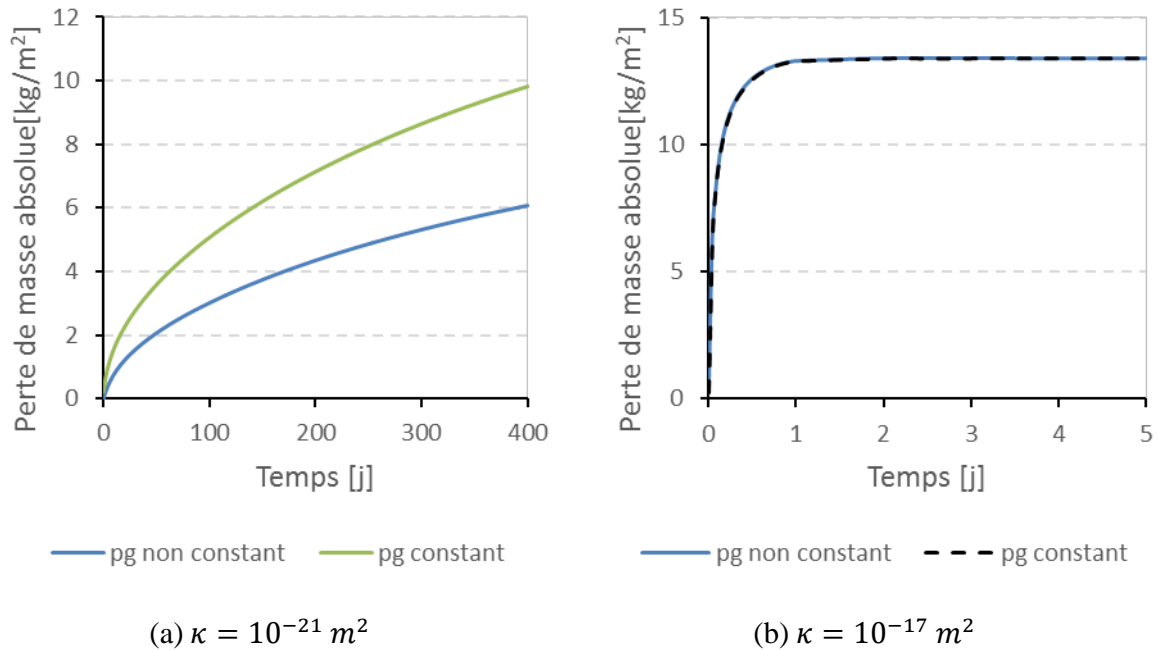
$$\left(\rho_l - \frac{p_v M_v}{RT}\right) \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} + \text{div} \left( \rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{dp_c}{dS_l} \mathbf{grad}S_l - \frac{M_v}{RT} D \mathbf{grad}p_v \right) - \frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t} S_l = \quad (148)$$

$$- \frac{M_v}{RT} \phi \frac{\partial p_v}{\partial t}$$

$$\frac{M_a}{RT} \phi (1 - S_l) \frac{\partial p_a}{\partial t} + \text{div} \left( -\frac{M_a}{RT} D \mathbf{grad}p_a \right) - \frac{M_a}{RT} \phi \frac{\partial S_l}{\partial t} p_a = 0 \quad (149)$$

$$\frac{\rho_l RT}{M_v p_v} \frac{\partial p_v}{\partial t} = - \frac{dp_c}{dS_l} \frac{\partial S_l}{\partial t} \quad (150)$$

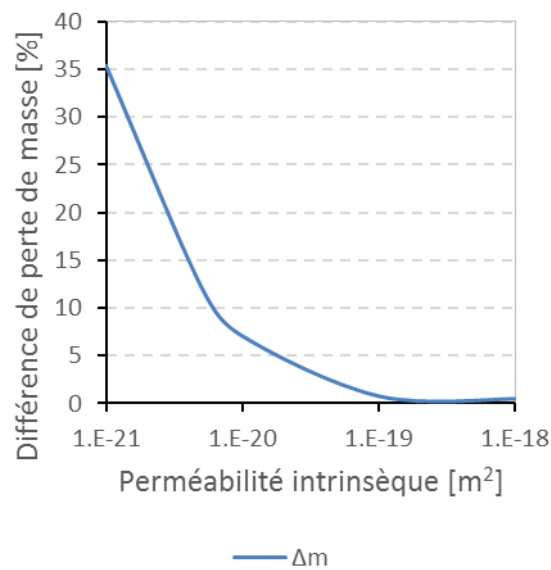
La perte de masse obtenue via le modèle avec  $p_g$  constante et  $p_g$  non constante pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque est présentée sur la *Figure 2.33*.



**Figure 2.33** : Comparaison de la perte de masse obtenue par le modèle avec ou sans l'hypothèse de pression de gaz constante pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque

On constate que pour des ciments alumineux dont la perméabilité intrinsèque est de l'ordre de  $10^{-17} \text{ [m}^2\text{]}$ , l'hypothèse d'une pression de gaz constante n'influence pas sur la cinétique de la perte de masse. Par conséquent, cette hypothèse est retenue pour étudier le couplage entre l'hydratation et le séchage dans le chapitre suivant.

La différence de la valeur de perte de masse à  $t = 24 \text{ h}$  en fonction de la valeur de perméabilité intrinsèque est illustrée dans la *Figure 2.34*.



**Figure 2.34 :** La différence de perte de masse à  $t = 24$  h obtenue par le modèle avec ou sans l'hypothèse de pression de gaz constante pour différentes valeurs de perméabilité intrinsèque

## 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'hydratation d'une pâte pure ettringitique a été tout d'abord considérée. Le modèle d'hydratation utilisé est développé sur la base du modèle cinétique en système dilué (*Georgin & Prud'homme, 2015*). Pourtant, l'application de ce modèle en milieu poreux nécessite la prise en compte de la désaturation du milieu par la consommation d'eau libre au cours de l'hydratation, et de la diminution de l'accessibilité à l'eau des grains solides des réactifs. Cette dernière se traduit par le coefficient KS qui est une fonction décroissante du degré de saturation et de la porosité totale.

Ensuite, le modèle complet de séchage en isotherme a été validé par la comparaison avec des résultats expérimentaux de perte de masse d'un échantillon soumis au séchage. Le modèle montre l'importance du départ d'eau sous forme liquide par rapport à celui sous forme vapeur. Cette observation a été confirmée par un modèle simplifié tenant en compte uniquement le départ d'eau sous forme liquide.

Finalement, l'hypothèse d'une pression de gaz constante a été remise en cause. Pour des matériaux de faible perméabilité, cette hypothèse conduit à une surestimation de la perte de masse. Pourtant, dans le cas des ciments alumineux, surtout ceux dont le taux E/L est important, cette hypothèse peut être retenue pour considérer le couplage entre l'hydratation et le séchage.



## Chapitre 3 : Modélisation des couplages entre l'hydratation et le séchage

Au jeune âge, l'hydratation des matériaux cimentaires n'est pas complètement achevée. Par conséquent, en contact avec l'environnement, le matériau est soumis à une dessiccation précoce qui est à l'origine d'un transfert d'eau vers l'extérieur. Ce phénomène provoque un manque d'eau dans les pores, l'hydratation peut donc être ralentie, voire arrêtée. De plus, l'évaporation de l'eau libre présente dans les pores capillaires conduit à des gradients de l'humidité importants qui sont à l'origine des retraités différentiels (*Nguyen, 2009*). Lorsque ces déformations sont empêchées, elles vont générer des contraintes de traction qui peuvent provoquer des fissures en surface. En conséquence, une connaissance et une description quantitative des couplages entre les réactions d'hydratation et les transferts hydriques au jeune âge sont primordiales vis-à-vis de la durabilité des matériaux cimentaires.

Dans ce chapitre, un essai du suivi de la perte de masse d'un échantillon de pâte pure ettringitique réactive soumis au séchage précoce est tout d'abord présenté. Ensuite, une mise en équation des couplages entre l'hydratation et le séchage est proposée. L'effet de la température est pris en compte par l'extension du modèle aux configurations non isotherme. Pour valider le modèle, la comparaison de la perte de masse simulée avec les résultats expérimentaux est réalisée. Enfin, les résultats du modèle sont exploités afin d'étudier l'interaction entre l'hydratation et le séchage au jeune âge.

### 3.1 Protocole expérimental

Pour l'étude des couplages entre l'hydratation et le séchage, un essai du suivi de la perte de masse d'un échantillon de pâte pure ettringitique réactive soumis à un séchage précoce est réalisé.

Il s'agit d'un essai sur une pâte pure dont le liant se compose de 75 g de ciment riche en  $C_{12}A_7$  et de 25 g de plâtre  $\alpha$ . Le taux de gâchage E/L étant 0,4, la masse d'eau est de 40 g. Après le malaxage à la main pendant 90 secondes, une moule de 3 cm d'épaisseur est remplie dans un pilulier dont le diamètre est 4,3 cm (*Figure 3.1*). La mesure de la perte de masse commence après 30 secondes de vibration et dure trois jours. Pendant toute la durée de l'essai, l'éprouvette est mise au séchage dans une salle où l'humidité relative et la température sont contrôlées :  $h = 50 \pm 5 \%$  et  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

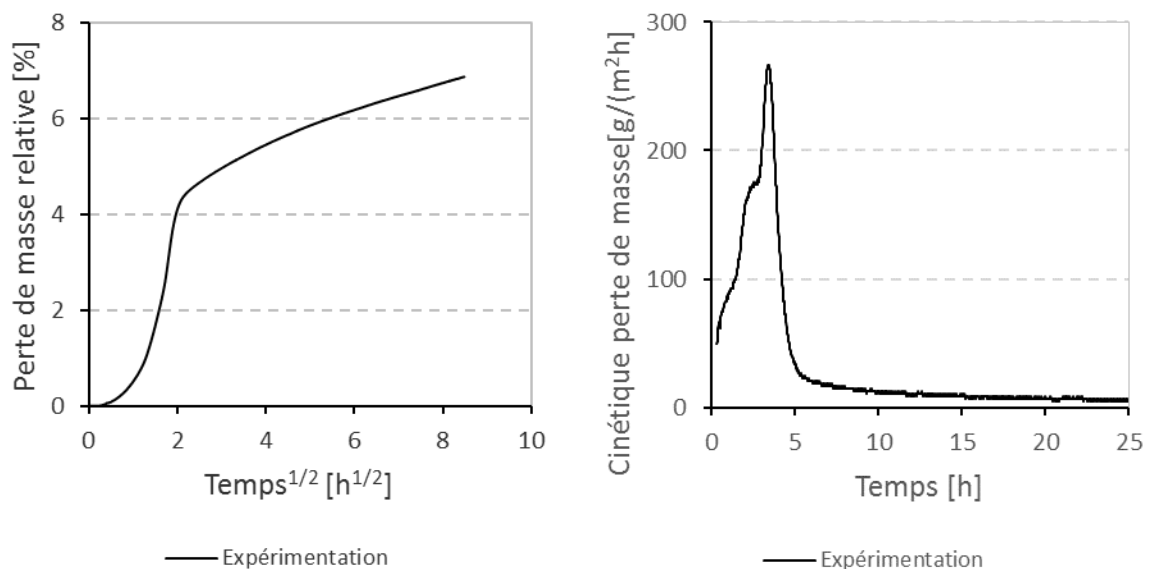


**Figure 3.1** : L'échantillon de l'essai du suivi de la perte de masse sur une pâte pure ettringitique

La masse initiale de la pâte pure dans le pilulier étant 72,71 g, la masse d'eau initiale dans l'échantillon est donc :

$$m_{eau}^{ini} = 72,71 * \frac{40}{140} = 20,77 [g] \quad (151)$$

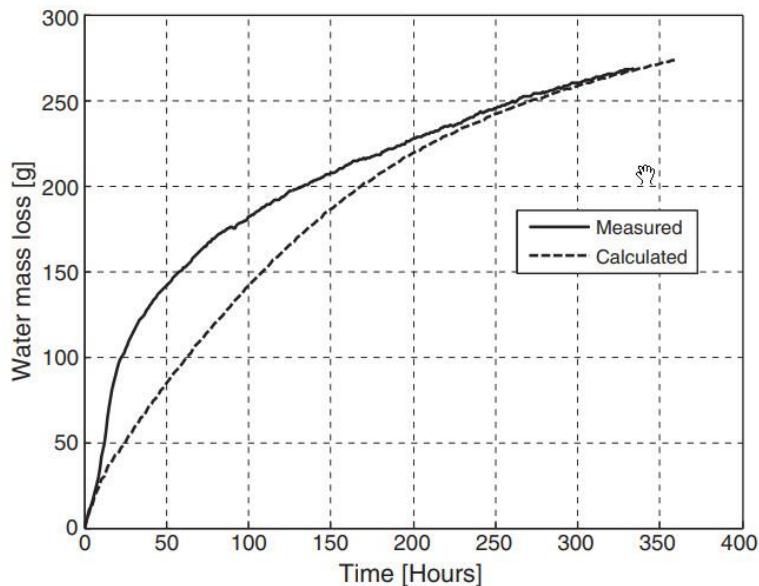
La perte de masse relative (**par rapport à la masse d'eau initiale**) et sa cinétique sont représentées sur la *Figure 3.2*.



**Figure 3.2** : La perte de masse relative et sa cinétique observées par l'expérimentation

Une variation de la cinétique de perte de masse est constatée. Pendant les cinq premières heures, la vitesse de perte de masse augmente progressivement et atteint sa valeur maximale de 290 g/(m<sup>2</sup>.h) entre 3 et 3,5 heures. Ensuite, à partir de 5 heures, la vitesse est stable à environ 15 g/(m<sup>2</sup>.h).

Pour une large gamme de matériaux cimentaires, il est possible de démontrer que la perte de masse suit une loi linéaire en racine carrée du temps au bout d'une durée de séchage suffisamment importante (Mainguy, 1999). Ce n'est plus le cas pour des durées de séchage courtes, comme dans le cas de notre étude. En effet, cette allure de la perte de masse est aussi observée chez des autres liants ettringitiques, comme présenté sur la *Figure 3.3* la courbe de perte de masse mesurée sur une chape autonivelante constituée de ciment sulfo-alumineux (Le-Bihan, Georjin, Michel, Ambroise, & Morestin, 2012).



*Figure 3.3* : La perte de masse d'une chape autonivelante constituée de ciment sulfo-alumineux (Le-Bihan et al., 2012)

De plus, de nombreux auteurs (Al-Fadhala & Hover, 2001; Azenha, Maekawa, Ishida, & Faria, 2007a; Uno, 1998) observent que le taux d'évaporation à la surface d'un matériau cimentaire, fraîchement coulé ou initialement saturé, est quasi – identique à celui du séchage d'une surface d'eau libre. Ce constat est valable jusqu'à un moment critique où l'apport de l'eau à la surface ne peut plus compenser l'eau évaporée, et ainsi la perte de masse se ralentit.

Par conséquent, la variation de la cinétique de perte de masse, observée dans la *Figure 3.2*, devrait être liée aux couplages entre l'hydratation et le séchage. Afin d'aboutir la reproduction de cette cinétique de la perte de masse, une mise en équation de ces couplages sera proposée dans les parties suivantes.

### 3.2 Modèle isotherme de séchage – hydratation couplé

Dans cette partie, l'influence du séchage à l'avancement de l'hydratation et à l'évolution de la microstructure d'une pâte pure ettringitique au jeune âge est étudiée. Pour cet objectif, un modèle multiphysique (couplage séchage – hydratation) est considéré. La condition isotherme est supposée dans un premier temps pour une configuration simple. Ensuite, le changement de température du au dégagement de la chaleur pendant l'hydratation est pris en compte.

Concernant le choix des variables, l'humidité relative est préférable au degré de saturation. L'humidité relative est en effet une grandeur physique mesurable facilement, au contraire du degré de saturation (Soudani et al., 2016). De plus, les conditions limites de l'essai étant en humidité relative et en température, une simulation dont l'humidité relative est un des variables semble plus cohérente. D'ailleurs, comme déjà discuté avant, il est impossible d'obtenir des courbes de désorptions en isotherme au jeune âge par l'expérimentation. Par conséquent, le système d'équation doit être modifié.

### 3.2.1 Système d'équations du modèle isotherme de couplage séchage – hydratation

Dans les parties suivantes, ce modèle est dénommé « séchage jeune âge isotherme ».

#### 3.2.1.1 Influence de l'hydratation sur la cinétique de séchage

Tout d'abord, intéressons-nous à la conséquence de l'hydratation sur la cinétique de séchage. En effet, pendant le processus d'hydratation, la quantité d'eau susceptible de diffuser et de s'évaporer diminue. Il est donc nécessaire d'introduire un terme puits dans l'équation de la conservation de la masse d'eau. En considérant la masse d'eau totale  $m_{H_2O} = m_l + m_v$ , cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_{H_2O}) = \frac{\partial(\rho_l \phi S_l)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l) \right) = -div(\mathbf{w}_l + \mathbf{w}_v) - \frac{\partial m_{eau.liée}}{\partial t} \quad (152)$$

Où  $\frac{\partial m_{eau.liée}}{\partial t} = M_v \frac{\partial n_{eau.liée}}{\partial t} > 0$  est la variation de la masse d'eau consommée par l'hydratation en fonction du temps. La variation  $\frac{dn_{eau.liée}}{dt}$  est déterminée par l'équation (101).

Comme le matériau est au jeune âge, la porosité totale n'est plus constante mais varie en fonction de l'avancement de l'hydratation. Par conséquent, l'hypothèse  $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$  du modèle de séchage isotherme n'est plus valable. La variation de la masse d'eau liquide est donc :

$$\frac{\partial(\rho_l \phi S_l(h))}{\partial t} = \rho_l \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} + \rho_l S_l(h) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (153)$$

Dans cette équation, le degré de saturation est une fonction de l'humidité relative  $S_l = S_l(h)$ . Pour chaque valeur h et en fonction de l'avancement de l'hydratation, la valeur correspondante de  $S_l$  est déterminée à l'aide du modèle de distribution poreuse présenté dans la partie II.2.1.2. D'un autre côté, la variation de la porosité est obtenue par le modèle cinétique (cf. équation (102)), à rappeler :

$$\frac{d\phi}{dt} = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} - V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau.liée}}{dt} \quad (154)$$

Ensuite, la définition de l'humidité relative  $h = \frac{p_v}{p_{vs}}$  nous permet d'écrire la variation de la pression de vapeur en condition **isotherme** comme suit :

$$dp_v = p_{vs}(T) dh \quad (155)$$

$p_{vs}(T)$  est la pression de vapeur saturante, constante à une température donnée. La variation de la masse de vapeur d'eau est donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l(h)) \right) = \frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h)) \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{M_v p_v}{RT} \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} \quad (156)$$

Concernant les flux massique, on suppose que **la pression de gaz est constante**. Ce choix est justifié par le fait que l'influence de la variation de pression de gaz sur la perte de masse des matériaux de type liants ettringitiques est négligeable (voir la partie II.2.2.4.5). Par conséquent, la différentiation de la loi de Kelvin (67) nous amène à l'équation suivante :

$$dp_l = \frac{\rho_l RT}{M_v} d(\ln h) \quad (157)$$

Sous l'hypothèse d'une pression de gaz constante, c'est-à-dire  $\mathbf{grad} p_g = \mathbf{0}$ , en tenant compte de l'expression de  $dp_l$ ,  $dp_v$  dans (155), (157) les flux massiques de l'eau liquide et de la vapeur s'expriment :

$$\mathbf{w}_l = -\rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \mathbf{grad} p_l = -\frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} \mathbf{grad} h \quad (158)$$

$$\mathbf{w}_v = -\frac{M_v}{RT} D \mathbf{grad} p_v = -\frac{M_v}{RT} D p_{vs}(T) \mathbf{grad} h \quad (159)$$

La combinaison de (152), (153), (156), (158) & (159) nous donne finalement :

$$\frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \frac{\partial h}{\partial t} + \text{div}(-\kappa^h \mathbf{grad} h) = -\left(\rho_l - \frac{M_v p_v}{RT}\right) \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \left[\rho_l S_l(h) + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h))\right] \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau,liée}}{dt} \quad (160)$$

Avec :

$$K^h = K_1^h + K_2^h = \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} + \frac{M_v}{RT} D p_{vs}(T) \quad (161)$$

### 3.2.1.2 Influence du séchage sur la cinétique de l'hydratation

La principale conséquence du séchage précoce sur l'hydratation est le départ de l'eau disponible pour l'hydratation vers l'extérieur. Ce phénomène est pris en compte dans le calcul des taux d'avancement des réactions (l'équation (29)), qui s'exprime, pour mémoire, sous la forme :

$$R_j = \frac{dn_i}{v_i dt} = s_{active} k_j \ln \frac{IAP_j}{K_{spj}} RT_0 \quad (162)$$

En effet, le départ d'eau par séchage provoque la diminution du volume d'eau libre dans la solution. Cette dernière conduit au changement de la concentration des ions voire les taux d'avancement de réaction.

### 3.2.1.3 Calcul du taux d'évaporation

Même si ce terme n'est pas considéré comme une inconnue dans ce modèle, il est intéressant d'évaluer la quantité d'eau liquide transmise à la forme vapeur. Le taux d'évaporation  $\dot{m}_{lv}$  peut être calculé à partir de l'équation de conservation de la masse d'eau sous forme liquide ou vapeur comme suit :

$$\dot{m}_{lv} = -\rho_l \left( \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} + S_l(h) \frac{\partial \phi}{\partial t} + V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt} \right) - div \mathbf{w}_l \quad (163)$$

$$\dot{m}_{lv} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l(h)) \right) + div \mathbf{w}_v \quad (164)$$

En principe, les deux relations (163), (164) sont équivalentes théoriquement. Pourtant, des problèmes numériques peuvent se produire selon la formule utilisée. En effet, la relation (164) nécessite une évaluation du terme  $\frac{\partial m_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l(h)) \right)$  qui mène à une expression complexe. Par conséquent, dans le cadre de cet étude, la relation (163) est utilisée pour estimer le taux d'évaporation/condensation  $\dot{m}_{lv}$ .

### 3.2.1.4 Système d'équations final

Pour récapitulation, les équations sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 3.1** : Système d'équations du modèle isotherme de séchage – hydratation couplé

<b>Système d'équation du modèle isotherme de séchage - hydratation couplé</b>	
4 inconnus : humidité relative $h$ ; porosité totale $\phi$ ; quantité d'eau consommée par l'hydratation $n_{eau\_liée}$ , concentration des phases $n_i$	
1*	$\frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \frac{\partial h}{\partial t} + div(-\kappa^h \mathbf{grad} h) = - \left( \rho_l - \frac{M_v p_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \left[ \rho_l S_l(h) + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h)) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt}$
2*	$\frac{d\phi}{dt} = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} - V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt}$
3*	$\frac{dn_{eau\_liée}}{dt} = - \sum_j v_j R_j$
4*	$\frac{1}{\phi S_l} \frac{dn_i}{dt} + div \left( - \frac{D_{ions}}{\phi S_l} \mathbf{grad} n_i + \frac{D_{ions} n_i}{\phi S_l^2} \mathbf{grad} S_l + \frac{D_{ions} n_i}{S_l \phi^2} \mathbf{grad} \phi \right) = \frac{n_i}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{n_i}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l}$

### 3.2.2 Implémentation dans COMSOL

Afin d'intégrer le système d'équations dans le *Tableau 3.1*, la forme de coefficient de PDE dans COMSOL a été utilisée :

$$d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla u) = f \quad (165)$$

Pour équation 1\*

$$d_{a_h} \frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla h) = f_h$$

Avec :

$$d_{a_h} = \frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \quad c_h = K^h = \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} + \frac{M_v}{RT} D p_{vs}(T)$$

$$f_h = - \left( \rho_l - \frac{M_v p_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \left[ \rho_l S_l(h) + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h)) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt}$$

Pour équation 2\* :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = f_\phi$$

Avec :

$$f_\phi = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} - V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt}$$

Pour équation 3\* :

$$\frac{\partial n_{eau\_liée}}{\partial t} = f_{n_{eau\_liée}}$$

Avec :

$$f_{n_{eau\_liée}} = - \sum_j v_j R_j$$

Pour équation 4\* :

$$d_{a_{n_i}} \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-c_{n_i} \nabla n_i + \gamma_{n_i}) = f_{n_i}$$

Avec :

$$d_{a_{n_i}} = \frac{1}{\phi S_l} \quad c_{n_i} = \frac{D_{ions}}{\phi S_l}$$

$$\mathbf{y}_{n_i} = \frac{D_{ions} n_i}{\phi S_l^2} \mathbf{grad} S_l + \frac{D_{ions} n_i}{S_l \phi^2} \mathbf{grad} \phi \quad f_{n_i} = \frac{n_i}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{n_i}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l}$$

Pour calculer le taux d'évaporation, la forme générale de PDE a utilisée :

$$\frac{\partial m_{lv}}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma = f$$

Avec :

$$\Gamma = \mathbf{w}_1 = -\frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} \mathbf{grad} h \quad f = -\rho_l \left( \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} + S_l(h) \frac{\partial \phi}{\partial t} + V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau.liée}}{dt} \right)$$

Il faut souligner une des forces de ce travail est la liaison Matlab - Comsol pour intégrer la fonction  $S_l(h)$  dans le système d'équation ci-dessus. La fonction écrite dans Matlab est présentée dans le [Tableau 3.2](#).

**Tableau 3.2** : Fonction  $S_l(h)$  écrit dans Matlab

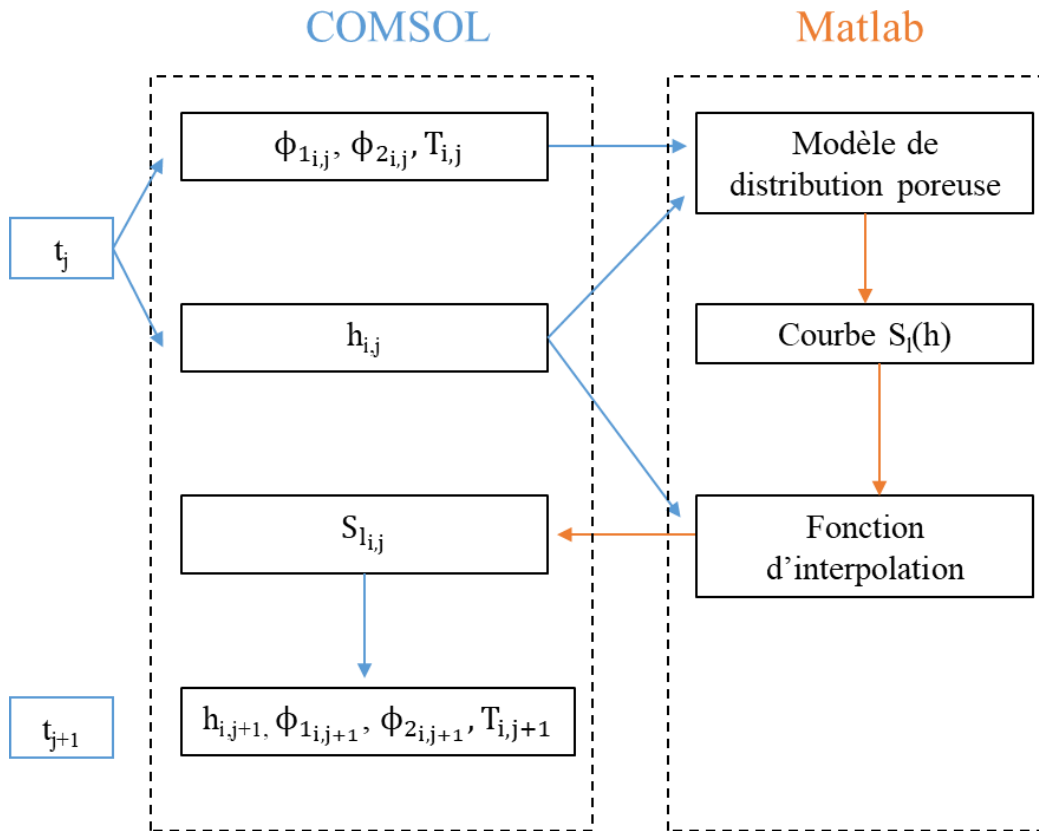
```
function y = isotherme (hint, phi1, phi2, phiini, T)
m = size (hint, 1);
y = zeros (m, 1);

for j=1:m;
[S, h, pc, rp] = modistri(phi1(j,1), phi2(j,1), phiini(j,1), T(j,1));
%%
if hint(j,1) <= min(h);
y(j,1) = interp1(h, S, min(h), 'linear');
end;
if hint(j,1) >= max(h);
y(j,1) = interp1(h, S, max(h), 'linear');
end;
if ((hint(j,1) > min (h)) && (hint (j,1)<max(h)));
y(j,1) = interp1(h, S, hint(j,1), 'linear');
end;
end;
```

À chaque pas de temps de calcul  $t_j$ , pour chaque point  $i$  du maillage, les valeurs des variables  $h_{i,j}$ ,  $\phi_{1,i,j}$ ,  $\phi_{2,i,j}$  sont obtenues. Elles sont des données pour le modèle de distribution poreuse (fonction modistri) qui permet de tracer des courbes d'isothermes  $S_l(h)$ . Ensuite, la valeur  $h_{i,j}$  devient le



paramètre d'entrée pour la fonction isotherme afin d'obtenir à chaque point du maillage la valeur  $S_{l,i,j}$  correspondant à  $h_{i,j}$ . Le schéma d'interaction est illustré dans la *Figure 3.4*.



*Figure 3.4 : Schéma de l'interaction COMSOL - Matlab*

### 3.2.3 Configuration du modèle « séchage jeune âge isotherme »

#### 3.2.3.1 Conditions initiales

Les valeurs initiales de l'humidité relative, de la porosité totale et de la température sont regroupées dans le *Tableau 3.3*.

*Tableau 3.3 : Conditions initiales du modèle « séchage jeune âge isotherme »*

Paramètre	Valeur
$h^{ini}$	0,999999
$\phi^{ini}$	0,52
$V_{eau\_liée}^{ini}$	$0,5n_{plâtre}^{ini} * V_{eau}^{mol} \left[ \frac{m^3}{m^3} \right]$

Le degré de saturation initial  $S_l^{ini}$  est déterminé grâce au modèle de distribution poreuse. En effet, la valeur de  $h^{ini}$  permet d'avoir  $S_l^{ini} = 1$ . Le matériau est donc saturé au début de l'essai.

### 3.2.3.2 Conditions limites

En général, pour la résolution des problèmes numériques, nous avons deux types de condition limite : les conditions de type Dirichlet en valeur imposée de variable (température/ humidité relative imposée) et les conditions de type Neumann qui portent sur le gradient des variables (c'est-à-dire sur les flux sortant des variables étudiées). Comme nous avons discuté dans la partie III.3.1, dans les premières heures après la mise en séchage, le taux d'évaporation d'un matériau cimentaire est quasi-identique à celui du séchage d'une surface d'eau libre. En ce qui concerne cette dernière, les points suivants sont reportés dans la littérature (*Azenha, Maekawa, Ishida, & Faria, 2007b*) :

- Les formules proposées se basent sur le principe de *Dalton (1802)* qui dit que l'évaporation est gérée par la différence de la pression de vapeur entre la surface d'eau évaporée et l'environnement.
- Les formules qui décrivent cette évaporation sont souvent empiriques.

Ainsi, pour décrire le taux d'évaporation d'une surface d'eau libre, la formule proposée par Menzel (*Uno, 1998*) a été utilisée :

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{n} = E(p_v - p_v^{ext}) \quad (166)$$

Où :

$\mathbf{w}$  [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ] est le flux total de l'eau depuis la surface soumise au séchage;  $p_v, p_v^{ext}$  [ $Pa$ ] sont respectivement la pression de la vapeur à cette surface et celle du milieu environnant ;  $E$  [ $kg/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ ] est le coefficient d'émissivité qui peut être déterminé grâce à une expérience de séchage d'une surface d'eau libre. Il dépend des conditions environnementales, notamment la vitesse du vent selon la formule empirique suivante :

$$E = 2,188 \times 10^{-8} + 1,859 \times 10^{-8}V \quad (167)$$

$V$  [ $m/s$ ] est la vitesse du vent mesuré à 0,5 m au-dessus de la surface soumise au séchage. L'expérience de *Azenha et al. (2007a)* pour des éprouvettes cylindriques de 5 cm de hauteur et 5 cm de diamètre, soumise à  $T = 20 \text{ }^\circ C$  et à  $h = 60 \%$  donne une valeur de  $E = 2,79 \times 10^{-8} \text{ } kg/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ , qui correspond à un taux d'évaporation de  $94 \text{ } g/(m^2 \cdot h)$  ou bien  $0,18 \text{ } g/h$ . Dans une autre étude, en faisant sécher une surface d'eau libre  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ C$  et  $h = 50 \pm 5\%$ , (*Nguyen, 2009*) a trouvé  $E = 2,582 \times 10^{-8} \text{ } kg/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ .

Afin de tenir compte l'interaction entre le matériau et l'environnement, ainsi de l'état de saturation dans la zone près de la surface soumise au séchage, la condition limite de type Neumann ci-dessous a été utilisée (*Zhang et al., 2016*) :

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{n} = \phi S_l E (p_v - p_v^{ext}) \quad (168)$$

Où  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface d'échange. Cette condition limite tient compte de la propriété du matériau (porosité), de l'environnement ambiant (pression de vapeur extérieure  $p_v^{ext}$ ), et de l'état de saturation dans la zone près de la surface soumise au séchage ( $p_v, S_l$ ). **En particulier, la condition limite portée sur le flux massique de l'eau suppose qu'aucun flux de l'eau liquide ne traverse la surface. Cela signifie que toute l'eau qui circule sur les surfaces externes de l'échantillon est supposée exister sous forme de vapeur.**

### 3.2.3.3 Valeurs des paramètres

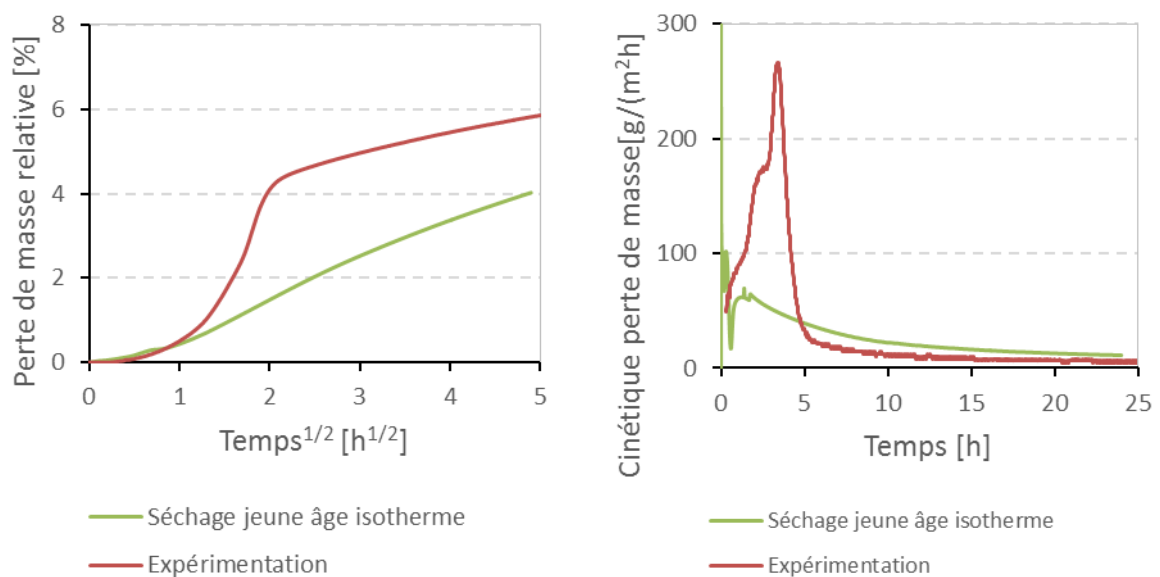
La configuration et les valeurs des paramètres du modèle sont rappelées dans le *Tableau 3.4*.

**Tableau 3.4** : Valeurs des paramètres du modèle « séchage jeune âge isotherme »

Paramètre	Valeur
$D_{ions}$	$1 \times 10^{-9} [m^2/s]$
$K$	$1 \times 10^{-17} [m^2]$
$E$	$4,4 \times 10^{-8} [\frac{kg}{m^2sPa}]$

### 3.2.4 Résultats du modèle « séchage jeune âge isotherme »

L'évolution de la perte de masse et de sa cinétique est représentée sur la *Figure 3.5*. La courbe de perte de masse obtenue via le modèle « séchage jeune âge – isotherme » reste quasiment linéaire et le changement de la cinétique de perte de masse n'est pas constaté.



**Figure 3.5** : Comparaison des pertes de masse obtenues par l'expérimentation et par le modèle « séchage jeune âge isotherme »

Ainsi, la prise en compte de l'effet de la température sur l'interaction entre l'hydratation et le séchage semble nécessaire pour la bonne reproduction de la cinétique de perte de masse.

## 3.3 Modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé

### 3.3.1 Effet de la température

Comme nous avons discuté précédemment, le modèle isotherme de séchage – hydratation couplé semble incapable de reproduire le changement de la cinétique de perte de masse au jeune âge. C'est pourquoi l'extension du modèle aux configurations non isotherme parait indispensable.

En effet, dans le cas du séchage d'une pâte de ciment/mortier/béton au jeune âge, un gradient de température dû à l'exothermie des réactions d'hydratation peut avoir lieu au sien du matériau. En outre, l'évaporation de l'eau peut entraîner un effet de refroidissement lié au caractère endothermique de l'évaporation. La variation de température conduit à des variations de la pression de vapeur saturante ainsi que de la vitesse des réactions chimiques. Pourtant, l'effet de la variation de température sur la déformation structurelle n'est pas considéré dans le cadre de notre étude.

Pour prendre en compte l'effet de la température, le système d'équations du modèle isotherme de séchage – hydratation couplé doit être modifié.

### 3.3.2 Système d'équations du modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé

Dans les parties suivantes, ce modèle est appelé « séchage jeune âge ».

#### 3.3.2.1 Conservation de la masse d'eau

En reprenant l'équation (152), la conservation de la masse d'eau totale s'écrit toujours :

$$\frac{\partial}{\partial t}(m_{H_2O}) = \frac{\partial(\rho_l \phi S_l)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l) \right) = -div(\mathbf{w}_l + \mathbf{w}_v) - \frac{\partial m_{eau.liée}}{\partial t} \quad (169)$$

La variation de la masse d'eau liquide est toujours exprimée par l'équation (153) , à rappeler  $\frac{\partial(\rho_l \phi S_l)}{\partial t} = \rho_l \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} + \rho_l S_l(h) \frac{\partial \phi}{\partial t}$  :

Ensuite, en condition non isotherme, la variation de la pression de vapeur est maintenant :

$$dp_v = p_{vs}(T)dh + h \frac{dp_{vs}(T)}{dT} dT \quad (170)$$

La pression de vapeur saturante  $p_{vs}(T)$  est une fonction croissante de la température. Sous l'hypothèse de la petite perturbation, cette dernière peut être évaluée comme suit (Coussy, 2004; Soudani et al., 2016) :

$$p_{vs}(T) = p_{vs}(T_{ref}) \exp \left\{ \frac{M_v}{RT} \left[ \frac{L_{ref}}{T_{ref}} (T - T_{ref}) + (C_{p,v} - C_{p,l}) \cdot \left( T \ln \left( \frac{T}{T_{ref}} \right) - (T - T_{ref}) \right) \right] \right\} \quad (171)$$

Dans cette équation,  $L_{ref}$  [J/kg] est la chaleur latente de l'évaporation/ condensation à la température de référence  $T_{ref}$  et à  $p_g = p_l = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$  (pour l'eau à  $T_{ref} = 373 \text{ K}$ ,  $L_{ref} = 2,26 \times 10^6 \text{ J/kg}$  et  $p_{vs}(T_{ref}) = 10^5 \text{ Pa}$  (Coussy, 2004)). Ensuite,  $C_{p,v}, C_{p,l}$  [J/(kg.K)] sont respectivement la chaleur spécifique de la vapeur et de l'eau liquide à une pression constante.

La variation de la masse de vapeur d'eau s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{M_v p_v}{RT} \phi (1 - S_l(h)) \right) &= \frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l) \frac{\partial \phi}{\partial t} - \\ &\frac{M_v p_v}{RT} \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} + \phi (1 - S_l(h)) \frac{M_v}{RT} h p_{vs}(T) \left( \frac{1}{p_{vs}(T)} \frac{dp_{vs}(T)}{dT} - \frac{1}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned} \quad (172)$$

En condition non isotherme, comme la température  $T$  n'est plus constant, la différentiation de la loi de Kelvin (67) nous amène à l'équation suivante :

$$dp_l = \frac{\rho_l RT}{M_v} d(\ln h) + \frac{\rho_l R \ln h}{M_v} dT \quad (173)$$

Sous l'hypothèse d'une pression de gaz constante, c'est-à-dire  $\mathbf{grad} p_g = \mathbf{0}$ , en tenant compte de l'expression de  $dp_v, dp_l$  dans (170), (173), les flux massiques de l'eau liquide et de la vapeur s'expriment :

$$\mathbf{w}_l = -\rho_l \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \mathbf{grad} p_l = -\frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} \mathbf{grad} h - \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 R \ln h}{M_v} \mathbf{grad} T \quad (174)$$

$$\mathbf{w}_v = -\frac{M_v}{RT} D \mathbf{grad} p_v = -\frac{M_v}{RT} D p_{vs}(T) \mathbf{grad} h - h \frac{M_v}{RT} D \frac{dp_{vs}(T)}{dT} \mathbf{grad} T \quad (175)$$

La combinaison de (169), (172), (174), (175) nous permet d'écrire la conservation de la masse d'eau totale :

$$\begin{aligned} \frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \frac{\partial h}{\partial t} - \text{div}(K^h \mathbf{grad} h) &= - \left( \rho_l - \frac{M_v p_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \left[ \rho_l S_l(h) + \right. \\ &\left. \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h)) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} - \phi (1 - S_l(h)) \rho_v^\alpha \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(K^T \mathbf{grad} T) - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau,liée}}{dt} \end{aligned} \quad (176)$$

Avec :

$$\rho_v^\alpha = h \frac{M_v}{RT} p_{vs}(T) \left( \frac{1}{p_{vs}(T)} \frac{dp_{vs}(T)}{dT} - \frac{1}{T} \right) \quad (177)$$

$$K^T = K_1^T + K_2^T = \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 R \ln h}{M_v} + h \frac{M_v}{RT} D \frac{dp_{vs}(T)}{dT} \quad (178)$$

### 3.3.2.2 Équation de transfert thermique

La balance d'entropie (la seconde loi thermodynamique) mène à l'équation thermique appliquée au milieu poreux avec le changement de phase de l'eau :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \mathbf{grad} T) - \dot{m}_{lv} L_{vap}(T, h) + \frac{\partial Q_{total}(t)}{\partial t} \quad (179)$$

Dans cette équation,  $\lambda$  [ $W/(m \cdot K)$ ] est la conductivité thermique et  $\rho C_p$  [ $J/(m^3 \cdot K)$ ] est la capacité thermique volumique à une pression constante. Cette dernière considère la contribution de toutes les phases (solide, liquide, gazeux) comme suit :

$$\rho C_p = (1 - \phi)\rho_s C_{p,s} + \phi S_l \rho_l C_{p,l} + \phi(1 - S_l)(\rho_v C_{p,v} + \rho_a C_{p,a}) \quad (180)$$

Ensuite,  $L_{vap}(T, h)$  [J/kg] est l'enthalpie de vaporisation par unité de masse. Elle varie en fonction de la température, de la pression de liquide et de la pression de vapeur (Kondepudi & Prigogine, 2014). En utilisant la loi de Kelvin, elle peut être exprimée comme une fonction de la température et de l'humidité relative :

$$L_{vap}(T, h) = L_{ref} + (C_{p,v} - C_{p,l})(T - T_{ref}) - \frac{RT}{M_v} \ln(h) \quad (181)$$

Finalement,  $Q_{total}(t)$  [J/m<sup>3</sup>] est la chaleur dégagée par toutes les réactions chimiques à l'instant  $t$  :

$$\frac{\partial Q_{total}(t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \Delta_r H(i) \frac{dC_i}{dt} \quad (182)$$

$\Delta_r H(i)$  [J/mol] est l'enthalpie de réaction de constituant  $i$  du mélange. Le calcul de cette valeur pour chaque réaction est détaillé dans l'Annexe 5. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 3.5 ci-dessous.

**Tableau 3.5 : Enthalpie des réactions de dissolution - précipitation**

Espèce	Enthalpie de réaction $\Delta_r H(i)$ [kJ/mol]
$C_{12}A_7$	$\Delta_r H(C_{12}A_7) = -975,00$
CA	$\Delta_r H(CA) = -73,70$
$C\bar{S}H_{0,5}$	$\Delta_r H(C\bar{S}H_{0,5}) = -20,04$
$C\bar{S}H_2$	$\Delta_r H(C\bar{S}H_2) = -0,98$
AFt	$\Delta_r H(AFt) = 191,60$
AFm	$\Delta_r H(AFm) = 31,27$
AH <sub>3</sub>	$\Delta_r H(AH_3) = 73,88$
H <sub>2</sub> O	$\Delta_r H(H_2O) = 55,91$

### 3.3.2.3 Calcul du taux d'évaporation

Comme nous avons discuté précédemment, pour des raisons numériques, le taux d'évaporation est évalué à partir de la variation de la masse d'eau liquide comme suit :

$$\dot{m}_{lv} = \text{div}(K_1^h \mathbf{grad}h + K_1^T \mathbf{grad}T) - \rho_l \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \rho_l S \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau,liée}}{dt} \quad (183)$$

Ensuite, l'injection de (183) à (179) conduit à la finale forme de l'équation de transfert thermique :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(\lambda \mathbf{grad} T) = -L_{vap}(T, h) \left[ \text{div}(K_1^h \mathbf{grad} h + K_1^T \mathbf{grad} T) - \rho_l \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \right. \quad (184)$$

$$\left. \rho_l S \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt} \right] + \frac{\partial Q_{total}(t)}{\partial t}$$

### 3.3.2.4 Système d'équations final

Pour récapitulation, les équations sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 3.6** : Système d'équations du modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé

<b>Système d'équations du modèle non isotherme de séchage – hydratation couplé</b>	
5 inconnus : Humidité relative $h$ ; température $T$ ; porosité totale $\phi$ , volume d'eau consommée par l'hydratation $n_{eau\_liée}$ , concentration des phases $n_i$	
<b>1**</b>	$\frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \frac{\partial h}{\partial t} - \text{div}(\kappa^h \mathbf{grad} h) = - \left( \rho_l - \frac{M_v p_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \left[ \rho_l S_l(h) + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h)) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} - \phi (1 - S_l(h)) \rho_v^\alpha \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\kappa^T \mathbf{grad} T) - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt}$
<b>2**</b>	$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(\lambda \mathbf{grad} T) = -L_{vap}(T, h) \left[ \text{div}(K_1^h \mathbf{grad} h + K_1^T \mathbf{grad} T) - \rho_l \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \rho_l S \frac{\partial \phi}{\partial t} - \rho_l \frac{dV_{eau\_liée}}{dt} \right] + \frac{\partial Q_{total}(t)}{\partial t}$
<b>3**</b>	$\frac{d\phi}{dt} = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} - V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau\_liée}}{dt}$
<b>4**</b>	$\frac{dn_{eau\_liée}}{dt} = - \sum_j v_j R_j$
<b>5**</b>	$\frac{1}{\phi S_l} \frac{dn_i}{dt} + \text{div} \left( - \frac{D_{ions}}{\phi S_l} \mathbf{grad} n_i + \frac{D_{ions} n_i}{\phi S_l^2} \mathbf{grad} S_l + \frac{D_{ions} n_i}{S_l \phi^2} \mathbf{grad} \phi \right) = \frac{n_i}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{n_i}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l}$

### 3.3.3 Implémentation dans COMSOL

L'intégration du système d'équations dans le [Tableau 3.6](#) dans COMSOL est identique à celle du modèle isotherme.

Pour équation **1\*\***

$$d_{a_h} \frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot (-c_h \nabla h + \gamma_h) = f_h^*$$

Avec :

$$d_{ah} = \frac{M_v \phi (1 - S_l(h))}{RT} p_{vs}(T) \quad c_h = K^h = \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} + \frac{M_v}{RT} D p_{vs}(T)$$

$$\gamma_h = \kappa^T \mathbf{grad}T = \left( \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 R l n h}{M_v} + h \frac{M_v}{RT} D \frac{dp_{vs}(T)}{dT} \right) \mathbf{grad}T$$

$$f_h^* = - \left( \rho_l - \frac{M_v p_v}{RT} \right) \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} - \left[ \rho_l S_l(h) + \frac{M_v p_v}{RT} (1 - S_l(h)) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t} - \phi (1 - S_l(h)) \rho_v^\alpha \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_l V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau.liée}}{dt}$$

Pour équation 2\*\*

$$d_{aT} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-c_T \nabla T) = f_T$$

Avec :

$$d_{aT} = \rho C_p = (1 - \phi) \rho_s C_{p,s} + \phi S_l \rho_l C_{p,l} + \phi (1 - S_l) (\rho_v C_{p,v} + \rho_a C_{p,a})$$

$$c_T = \lambda$$

$$f_T = -\dot{m}_{lv} L_{vap}(T, h) + \frac{\partial Q_{total}(t)}{\partial t}$$

Pour équation 3\*\* :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = f_\phi$$

Avec :

$$f_\phi = \sum_{i=1}^n V_i^{mol} \frac{dn_i}{dt} - V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau.liée}}{dt}$$

Pour équation 4\*\* :

$$\frac{\partial n_{eau.liée}}{\partial t} = f_{n_{eau.liée}}$$

Avec :

$$f_{n_{eau.liée}} = - \sum_j v_j R_j$$

Pour équation 5\*\* :

$$d_{a_{n_i}} \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-c_{n_i} \nabla n_i + \gamma_{n_i}) = f_{n_i}$$

Avec :



$$d_{a_{n_i}} = \frac{1}{\phi S_l} \qquad c_{n_i} = \frac{D_{ions}}{\phi S_l}$$

$$\gamma_{n_i} = \frac{D_{ions} n_i}{\phi S_l^2} \mathbf{grad} S_l + \frac{D_{ions} n_i}{S_l \phi^2} \mathbf{grad} \phi \qquad f_{n_i} = \frac{n_i}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{n_i}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l}$$

Pour calculer le taux d'évaporation :

$$\frac{\partial m_{lv}}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma = f$$

Avec :

$$\Gamma = \mathbf{w}_l = -\frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 RT}{M_v h} \mathbf{grad} h - \frac{\kappa}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \frac{\rho_l^2 R \ln h}{M_v} \mathbf{grad} T$$

$$f = -\rho_l \left( \phi \frac{\partial S_l(h)}{\partial t} + S_l(h) \frac{\partial \phi}{\partial t} + V_{eau}^{mol} \frac{dn_{eau-liée}}{dt} \right)$$

### 3.3.4 Configuration du modèle « séchage jeune âge »

#### 3.3.4.1 Conditions limites

La condition limite pour l'humidité relative est identique à celle du modèle « séchage jeune âge isotherme ».

Concernant l'équation thermique, l'échange par la convection avec l'environnement est aussi contrôlée par une condition de type Neumann :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = -\lambda \mathbf{grad} T \cdot \mathbf{n} = H_{eq}(T - T^{ext}) + L_{vap} \mathbf{w}_l \cdot \mathbf{n} \qquad (185)$$

$H_{eq}$  [W/(m<sup>2</sup>.K)] est le coefficient de transfert thermique équivalent. La valeur  $H_{eq} = 17443$  J/(h.m<sup>2</sup>.K) = 4,8 W/(m<sup>2</sup>.K), trouvée dans (Buffo-Lacarrière et al., 2007) est choisie.

#### 3.3.4.1 Valeurs des paramètres

En dehors des paramètres du modèle « séchage jeune âge isotherme », dans le cas du modèle « séchage jeune âge », les paramètres concernant l'équation thermique sont introduits et présentés dans le [Tableau 3.7](#).

**Tableau 3.7** : Valeurs des paramètres ajoutées pour le modèle « séchage jeune âge »

Paramètre	Valeur	Référence
$\lambda$	0,5 W/(m.K)	(De Larrard, 2000)
$C_{p,l}$	4200 J/(kg.K)	(De Larrard, 2000)
$C_{p,v}$	2010 J/(kg.K)	(Weast et al., 1988)

$C_{p,a}$	1004 J/(kg.K)	(Weast et al., 1988)
$C_{p,s}$	800 J/(kg.K)	(De Larrard, 2000)
$\rho_s$	3000 kg/m <sup>3</sup>	(Kernéos, 04/2015)
$L_{ref}$	2,5 * 1e6 J/kg	(Coussy, 2004)

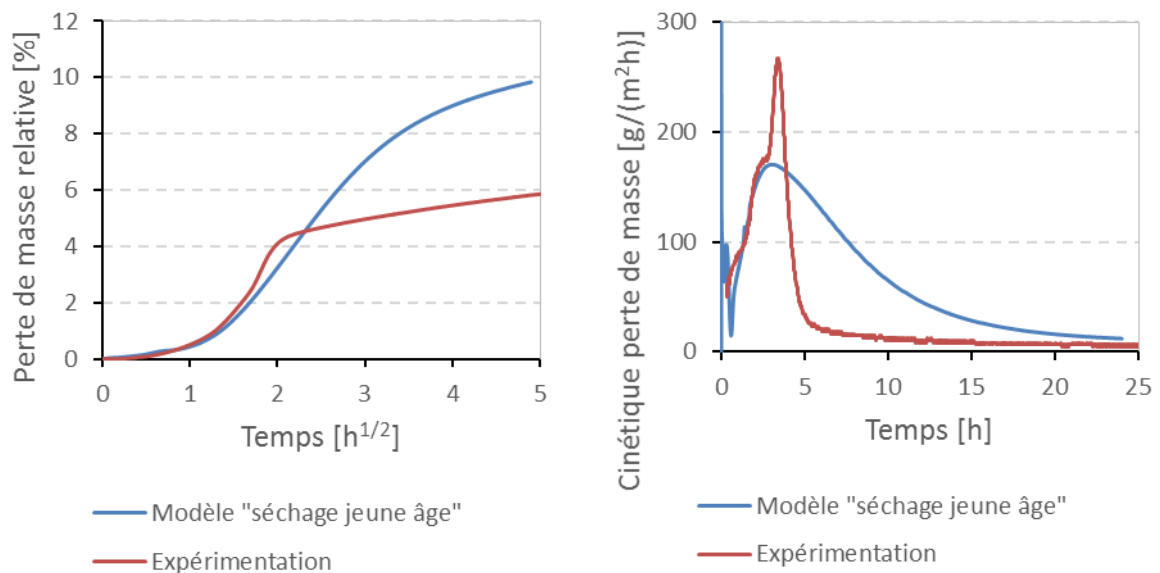
### 3.3.5 Résultats du modèle « séchage jeune âge »

Dans cette partie, les résultats numériques obtenus par le modèle « séchage jeune âge » sont présentés pour illustrer des couplages entre l'hydratation et le séchage au jeune âge. Trois configurations du modèle sont considérées : « endogène » pour le cas de l'hydratation en condition endogène ; « séchage jeune âge » pour le cas de l'échantillon soumis à la dessiccation pendant la maturation ; « séchage jeune âge isotherme » pour le cas du couplage hydratation – séchage sans tenant en compte de la variation de température.

**Note : Dans cette partie, les simulations sont effectuées avec KS appliqué pour toutes les réactions des solides (réactifs + hydrates).**

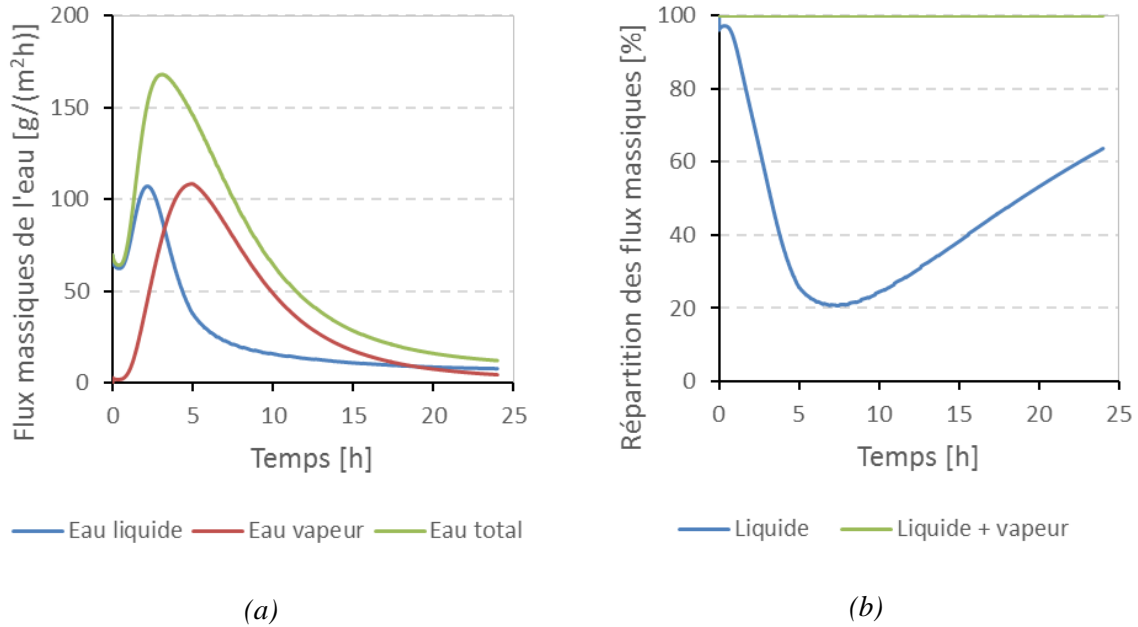
#### 3.3.5.1 Cinétique de séchage

Dans un premier temps, la perte de masse simulée a été comparée avec celle obtenue expérimentalement afin de valider le modèle. Cette comparaison est effectuée sur l'évolution de la perte de masse relative (par rapport à la masse d'eau initiale), comme indiqué dans la *Figure 3.6* ci – dessous.



**Figure 3.6 :** Comparaison de la perte de masse obtenue par l'expérimentation et par le modèle « séchage jeune âge »

En général, le modèle parvient à reproduire la variation de la cinétique de perte de masse. Cette dernière atteint sa valeur maximale de  $170 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  à 3 heures après la mise en séchage. De plus, cette perte de masse est due à deux phénomènes ayant lieu à la surface soumise à la dessiccation : le départ d'eau sous forme liquide et l'évaporation de l'eau sous forme vapeur. La contribution de chaque phénomène à la perte de masse totale est évaluée grâce aux deux variables :  $w_l$  et  $w_v$  à la surface soumise au séchage, comme indiqué sur la *Figure 3.7*.



**Figure 3.7 :** Évolution des flux massiques de l'eau à la surface soumise au séchage (a) et leur contribution au flux total (b)

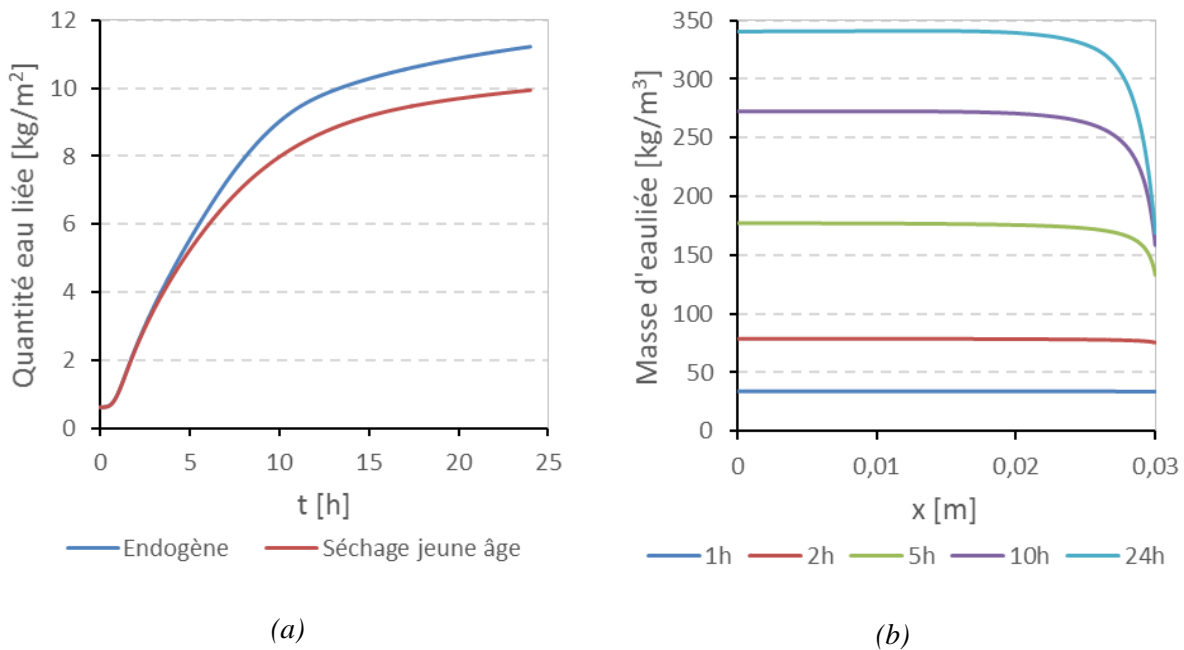
La cohérence entre l'évolution du flux d'eau total et la cinétique de perte de masse est confirmée (*Figure 3.7.a*). Concernant la répartition, la *Figure 3.7.b* montre que pendant les trois premières heures après la mise en séchage, le flux de l'eau liquide est plus important. Par exemple, à 2 heures, le flux d'eau liquide atteint sa valeur maximal de  $107,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  et représente 70 % de flux d'eau total à ce moment. Au-delà de 3 heures, le flux de l'eau liquide diminue et c'est maintenant le flux d'eau vapeur domine. Ce dernier atteint sa valeur maximale ( $108,4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) à 5 heures et représente 74 % de flux d'eau total à cet instant.

### 3.3.5.2 Évolution des profils hydriques du matériau

L'avancement de l'hydratation peut être représenté par l'augmentation de la quantité d'eau liée totale. Elle est calculée par l'intégration de la masse d'eau liée  $\int_L m_{\text{eau\_liée}} [\text{kg}/\text{m}^3]$  sur la longueur de l'échantillon  $L = 3 \text{ cm}$ . La masse d'eau liée  $[\text{kg}/\text{m}^3]$ , quant à elle, est déterminée par l'équation (122), à rappeler :

$$m_{\text{eau\_liée}} = (0.5n_{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}} + 2n_{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2} + 32n_{\text{AF}t} + 12n_{\text{AF}m} + 3n_{\text{AH}_3} + 8n_{\text{C}_2\text{AH}_8} + 13n_{\text{C}_4\text{AH}_{13}}) * M_{\text{eau}} \quad (186)$$

L'évolution de cette grandeur est observée pour les deux configurations : « endogène » et « séchage jeune âge ».



**Figure 3.8 :** Évolution de la quantité d'eau liée dans les deux cas : « endogène » et « séchage jeune âge » (a) et profil de masse d'eau liée dans le cas « séchage jeune âge » (b)

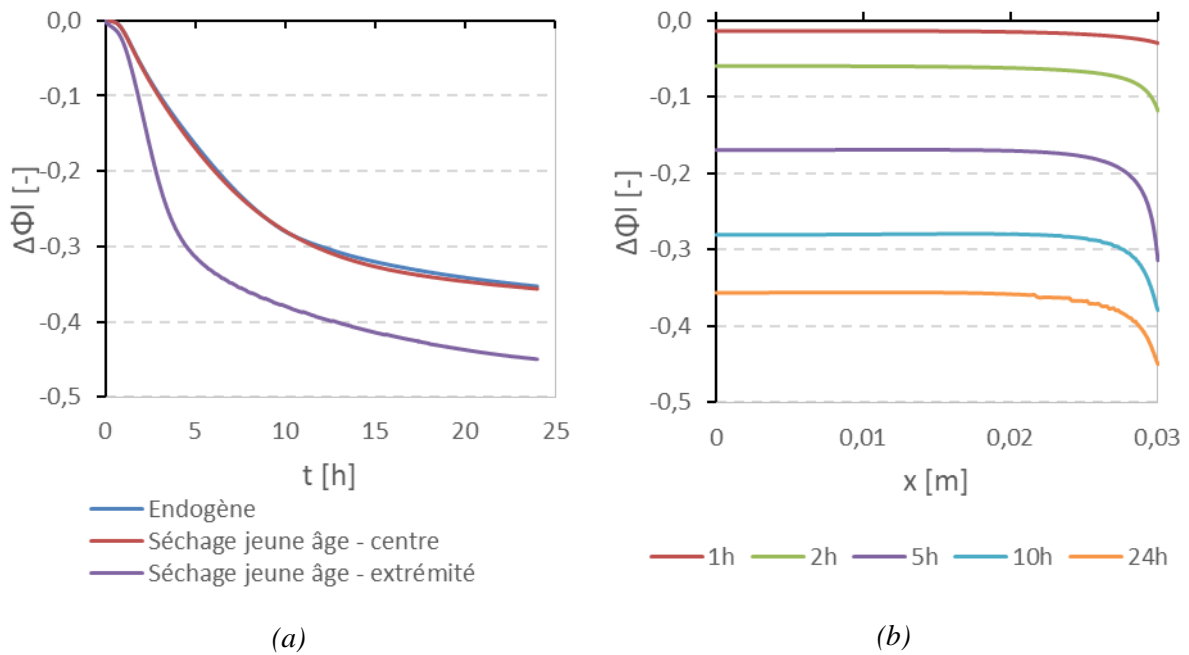
Selon la *Figure 3.8.a*, lorsque l'échantillon est soumis au séchage, on constate une diminution de 5,6 % de la quantité d'eau liée à 5 heures par rapport à la configuration endogène. Cette différence augmente à 11,4 % au bout d'un jour. Le modèle arrive bien à reproduire l'impact significatif du séchage sur l'hydratation. En effet, le profil de la masse d'eau liée à différentes échéances dans le cas « séchage jeune âge » montre qu'à partir de 10 heures, la masse d'eau liée à la surface est quasiment constante (la différence entre 10 heures et 24 heures est seulement 6 %). Ce constat témoigne d'un arrêt précoce de l'hydratation à cet endroit. Par conséquent, un gradient d'hydratation est observé entre la face soumise au séchage et le centre de l'éprouvette. Ce gradient s'intensifie en fonction du temps (*Figure 3.8.b*).

Au cours de la dessiccation précoce des matériaux cimentaires, en raison des phénomènes du séchage et de la consommation d'eau par l'hydratation, la saturation en eau tend à diminuer. En revanche, la structuration du matériau s'accompagne toujours d'une réduction de la porosité totale, ce qui peut contribuer à un accroissement du degré de saturation. Pour analyser les profils hydriques du matériau mis en séchage dès le jeune âge, il est donc préférable d'opter pour un suivi de la teneur en eau volumique ( $\phi_l$ ) dans 1 m<sup>3</sup> de matériau. La variation de la teneur en eau volumique est calculée par rapport à la teneur en eau volumique initial comme suit :

$$\Delta\phi_l = \phi S_l - \phi^{ini} S_l^{ini} \quad (187)$$

La *Figure 3.9.a* montre que la teneur en eau volumique est identique au centre de l'éprouvette en condition endogène et de l'éprouvette soumise au séchage. Pourtant, à la surface de cette dernière,

une baisse de  $\phi_1$  est remarquée dès le début du séchage. Par conséquent, un gradient de la teneur en eau volumique est observé dans le cas du séchage au jeune âge, comme illustré sur la *Figure 3.9.b*.

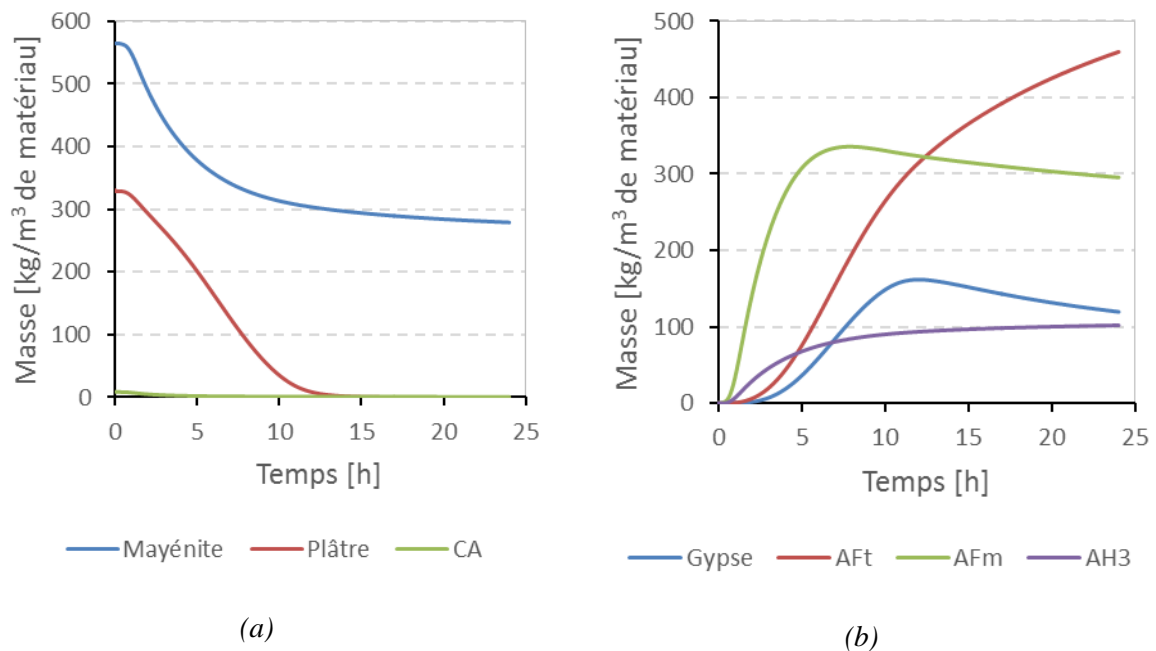


**Figure 3.9 :** Cinétique de variation de la teneur en eau à différents endroits dans les deux cas : « endogène » et « séchage jeune âge » (a) et profil de variation de teneur en eau dans le cas « séchage jeune âge » (b)

L'analyse des profils hydriques ci-dessus démontre l'influence de la dessiccation précoce à l'avancement de l'hydratation. Afin d'étudier cette influence, l'évolution des réactions à jeune âge est analysée plus en détail dans le paragraphe suivant.

### 3.3.5.3 Évolution des réactions à jeune âge

Tout d'abord, le suivi des phases réactives et hydratées, obtenu à l'aide du modèle « endogène » jusqu'à 24 heures, est présenté sur la *Figure 3.10* : (a) pour les réactifs et (b) pour les hydrates.



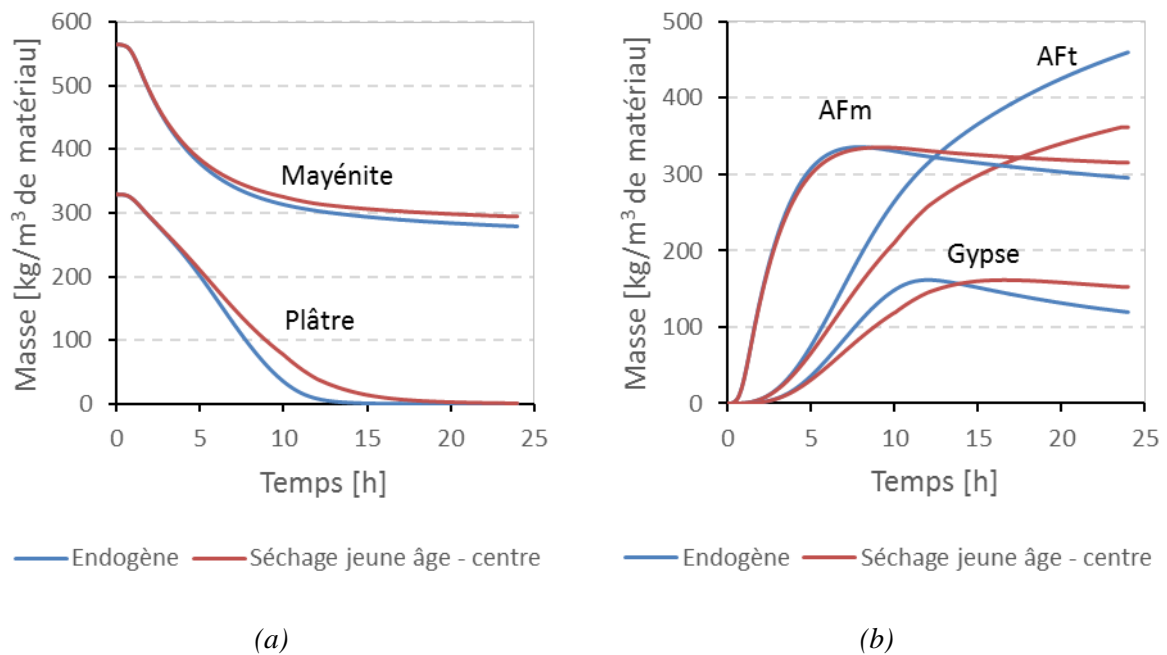
**Figure 3.10** : Évolution de la dissolution des réactifs et de la précipitation des hydrates en fonction du temps dans le cas du modèle « endogène » : a) réactifs et b) hydrates

Concernant les phases réactives, tout d'abord, la dissolution du CA (phase mineure) est rapide et totale. Au bout de 5 heures, 76,7 % de la quantité initiale du CA est consommée. À 24 heures, il ne reste que 5 % de CA dans le système. Ensuite, pour la mayénite (phase majeure), la consommation se produit à la même vitesse que celle du plâtre (environ  $25 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ) jusqu'à 11 heures, l'échéance à laquelle 95 % du plâtre et 45,5 % de la mayénite sont dissous. Après cette échéance, la dissolution de la  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ralentit, seulement 5 % de la masse initiale de cette phase se dissout de 11 heures à 24 heures après la mise en séchage.

D'autre part, pour les phases hydratées, la formation de l'AFm est significative dès les premières heures. Après avoir atteint sa valeur maximale à 8 heures, l'AFm commence à dissoudre. En revanche, la précipitation de l'ettringite commence lentement mais sa quantité augmente progressivement. D'un autre côté, la formation de la gibbsite est rapide pendant les premières cinq heures et se stabilise à 24 heures de séchage. Finalement, c'est la formation du gypse qui possède la vitesse la plus lente au début (après 30 minutes de passage en solution des anhydres) et atteint le maximum de sa quantité à 12 heures, l'échéance où 97,5 % du plâtre est consommé. Après l'épuisement du plâtre, le gypse commence à se dissoudre (*Figure 3.10.b*).

Ensuite, pour avoir une idée de l'influence du séchage sur l'évolution des phases anhydres et hydratées, les résultats de deux simulations : modèle « endogène » et modèle « séchage jeune âge » sont comparés. De plus, pour le modèle « séchage jeune âge », l'évolution des phases au centre de l'éprouvette (15 mm à partir de la surface séchant) et à l'extrémité est suivie. Cette considération nous permet de savoir jusqu'à quelle épaisseur de l'éprouvette que le séchage intervient.

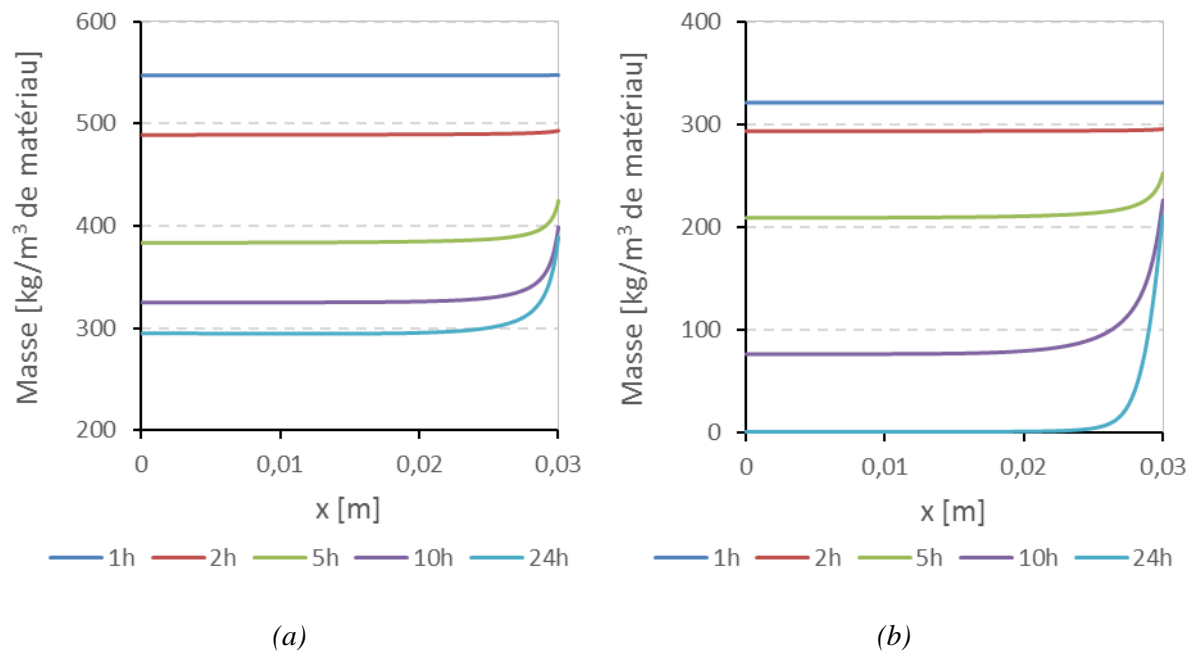
En premier lieu, les évolutions des phases au centre des échantillons sont comparées, comme illustré sur la *Figure 3.11*. La différence entre deux configurations (endogène et séchage) commence à partir de 5 heures. Ce constat est cohérent avec l'évolution de la quantité d'eau liée (cf. *Figure 3.8*).



**Figure 3.11** : Évolution de la masse des réactifs (a) et des hydrates (b) au centre de l'échantillon dans les deux cas : « endogène » et « séchage jeune âge »

En condition endogène, le plâtre est tout consommé à 12 heures, tandis qu'en condition de séchage, cette phase se dissout totalement après 16,5 heures. La quantité maximale formée de gypse par le modèle « séchage jeune âge » est toujours 161,5 kg/m<sup>3</sup> et la précipitation du gypse commence toujours dès la disparition du plâtre dans la solution. La différence de la quantité d'eau liée entre ces deux configurations (*Figure 3.8*) devrait être à l'origine de la diminution de la formation de l'ettringite, en sachant que chaque mole ettringite précipité contient 32 moles d'eau.

En second lieu, nous nous intéressons aux résultats obtenus par le modèle « séchage jeune âge ». La *Figure 3.12* montre la distribution de la quantité de mayénite et de plâtre dans l'échantillon après différentes durées de séchage (1, 2, 5, 10, 24 heures).

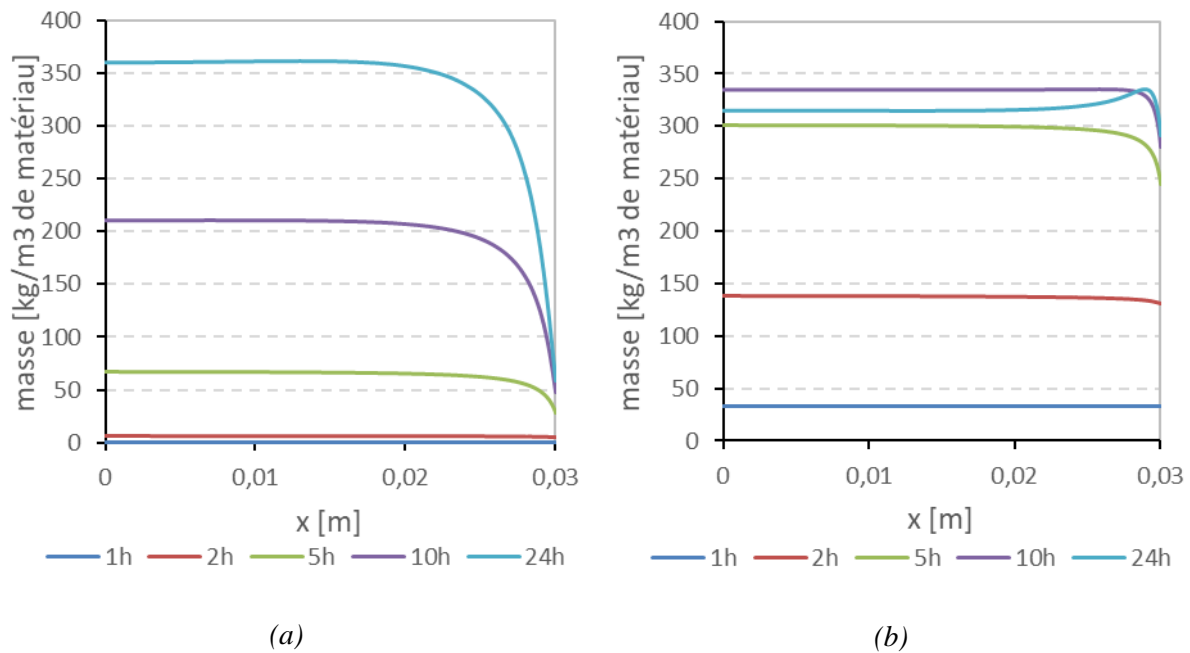


**Figure 3.12** : Profil de la dissolution des réactifs après différentes échéances de dessiccation obtenu par le modèle « séchage jeune âge » : a) mayénite et b) plâtre

L'influence du séchage sur l'hydratation est clairement constatée. Tout d'abord, on observe une différence de la quantité de réactifs consommée à travers la longueur d'échantillon dès les premières heures de l'hydratation. Cette différence est amplifiée après 24 heures. En effet, à cette échéance à la surface soumise au séchage, seulement 28,9 % de la mayénite et 34,2 % du plâtre (par rapport à la quantité initiale) sont consommés. Pourtant, à des autres endroits dans l'échantillon, environ 46 % de la mayénite se dissout, tandis que le plâtre est tout consommé après 24 heures. De plus, l'arrêt de l'hydratation à la surface à partir de 10 heures est confirmé parce que les quantités de ces deux réactifs n'évoluent plus.

Ensuite, l'évolution de la précipitation des hydrates est présentée sur la [Figure 3.13](#). L'influence du séchage près de la surface est remarquable. À 24 heures, la quantité d'ettringite formée à la surface ne représente que 16 % de celle au milieu de l'échantillon.

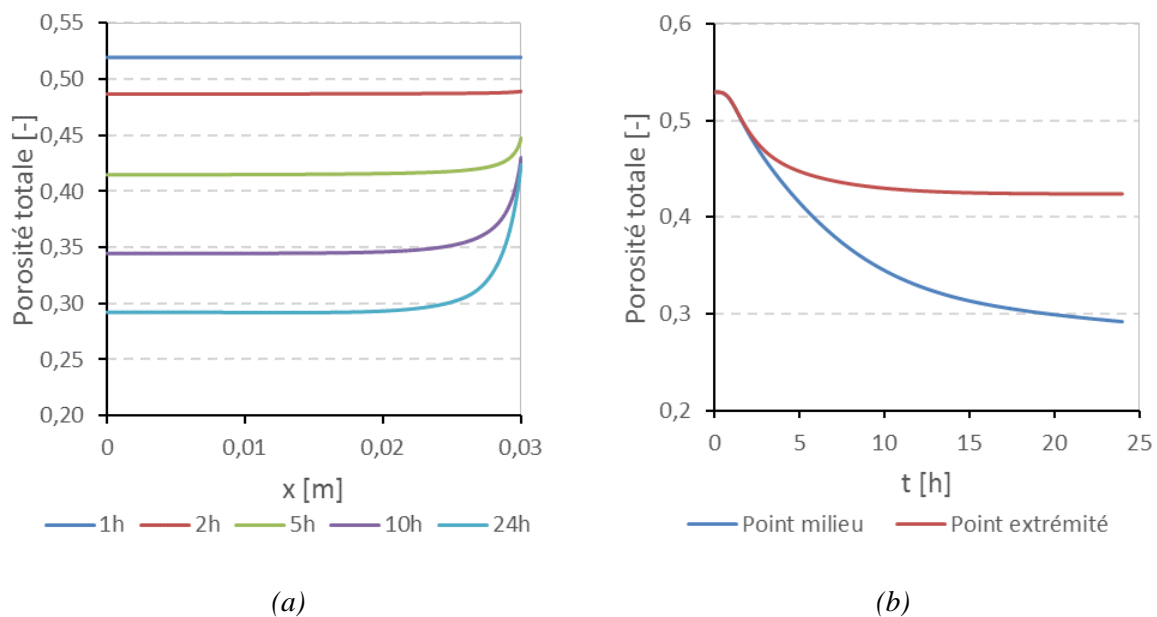




**Figure 3.13** : Profil de la précipitation des hydrates après différentes échéances de dessiccation obtenu par le modèle « séchage jeune âge » : a) AFt et b) AFm

### 3.3.5.4 Évolution de la structure

Concernant les profils de porosité, un gradient de porosité près de la surface est observé, comme illustré sur la *Figure 3.14*. Ce gradient atteint une profondeur d'environ 5 mm après 24 heures soumise à la dessiccation. À cette échéance, la différence entre la porosité totale au milieu de l'éprouvette et celle à la surface est de 44,8 % (par rapport à la porosité totale au milieu).

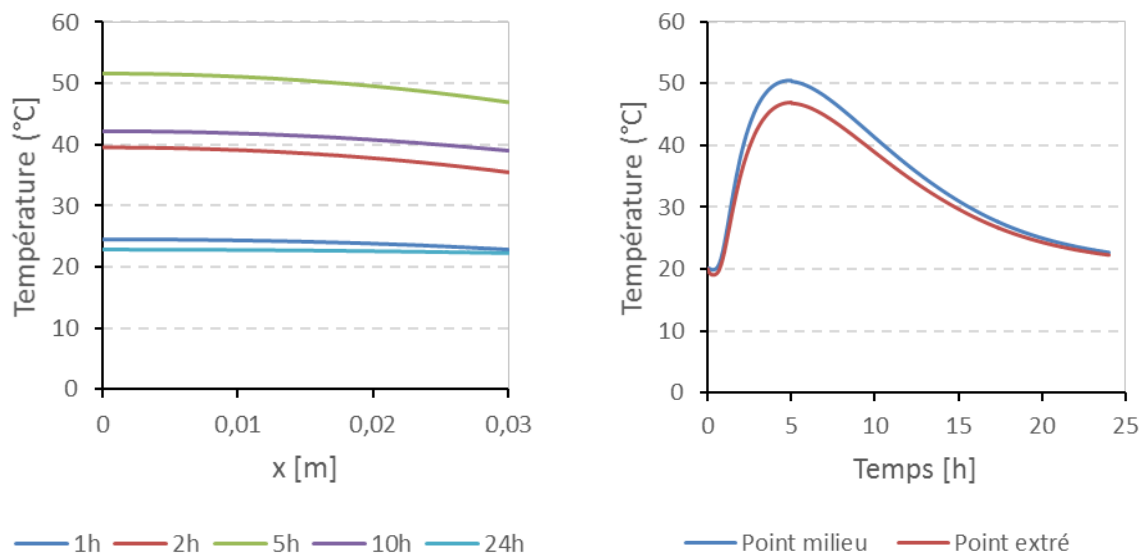


**Figure 3.14** : Profil de la porosité totale à différentes échéances (a) et l'évolution de la porosité à différents endroits dans l'échantillon (b) obtenues par le modèle « séchage jeune âge »

### 3.3.5.5 Influence de la température au couplage séchage – hydratation

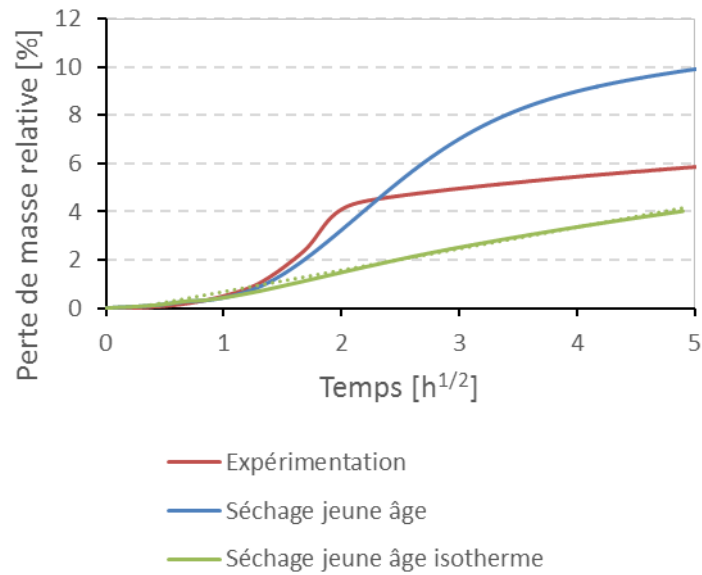
Dans cette partie, les résultats obtenus à partir du modèle isotherme de séchage – hydratation couplé, nommé « séchage jeune âge isotherme », sont utilisés.

Dans le cas du modèle « séchage jeune âge isotherme », la température au sein de l'échantillon reste constant et est égale à la température initiale  $T^{ini} = 20\text{ °C}$ . En revanche, la température dans le cas du modèle « séchage jeune âge » évolue. Cette évolution est présentée sur la *Figure 3.15*. La température au sein de l'échantillon augmente et atteint sa valeur maximale de  $50\text{ °C}$  au centre de l'échantillon à 5 heures. En même temps, le gradient de température le plus remarquable à travers de la longueur de l'éprouvette est constaté.



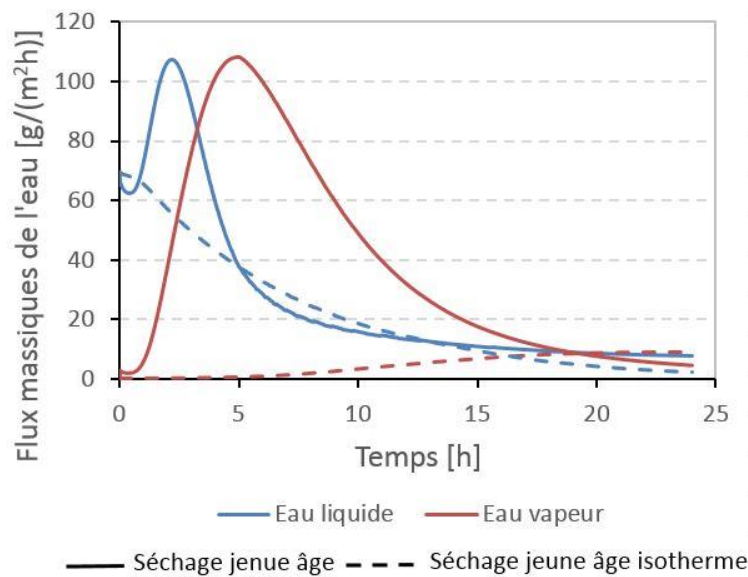
*Figure 3.15 : Distribution de la température dans le cas du modèle « séchage jeune âge »*

Afin de montrer l'influence de la température à l'exactitude du modèle, le suivi de la perte de masse est présenté sur la *Figure 3.16*. En effet, le modèle « séchage jeune âge isotherme » ne permet pas de reproduire la variation de la vitesse de perte de masse mais montre une relation plutôt linéaire entre la perte de masse relative et la racine du temps de séchage, comme nous avons discuté précédemment (partie III.3.2.4).



**Figure 3.16 :** Influence de la température à la cinétique de la perte de masse

Comme l'origine de la perte de masse est les flux massiques de l'eau à la surface, nous avons comparé ces flux dans les deux cas : séchage jeune âge isotherme et séchage jeune âge (Figure 3.17).



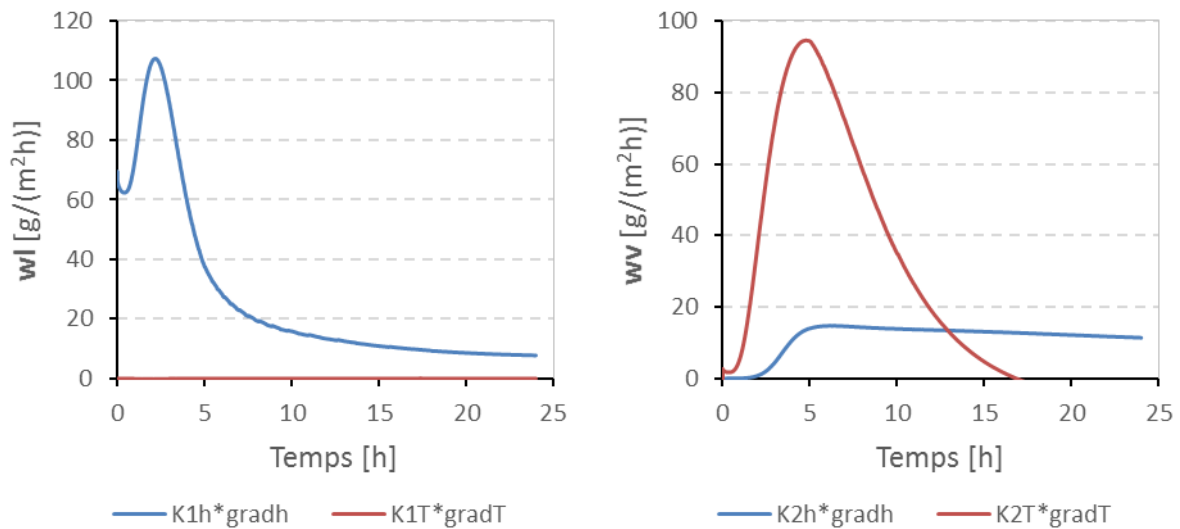
**Figure 3.17 :** Flux massiques de l'eau à la surface dans les deux configurations : « séchage jeune âge isotherme » et « séchage jeune âge »

Sans effet de la température, le flux d'eau vapeur est quasiment négligeable pendant les 10 premières heures, tandis que le flux d'eau liquide diminue progressivement. Pour rappeler, dans le cas non isotherme, chaque flux d'eau est contribué par deux termes : l'un est lié au gradient de l'humidité et l'autre est lié au gradient de la température.

$$w_l = -K_1^h \text{grad}h - K_1^T \text{grad}T \quad (188)$$

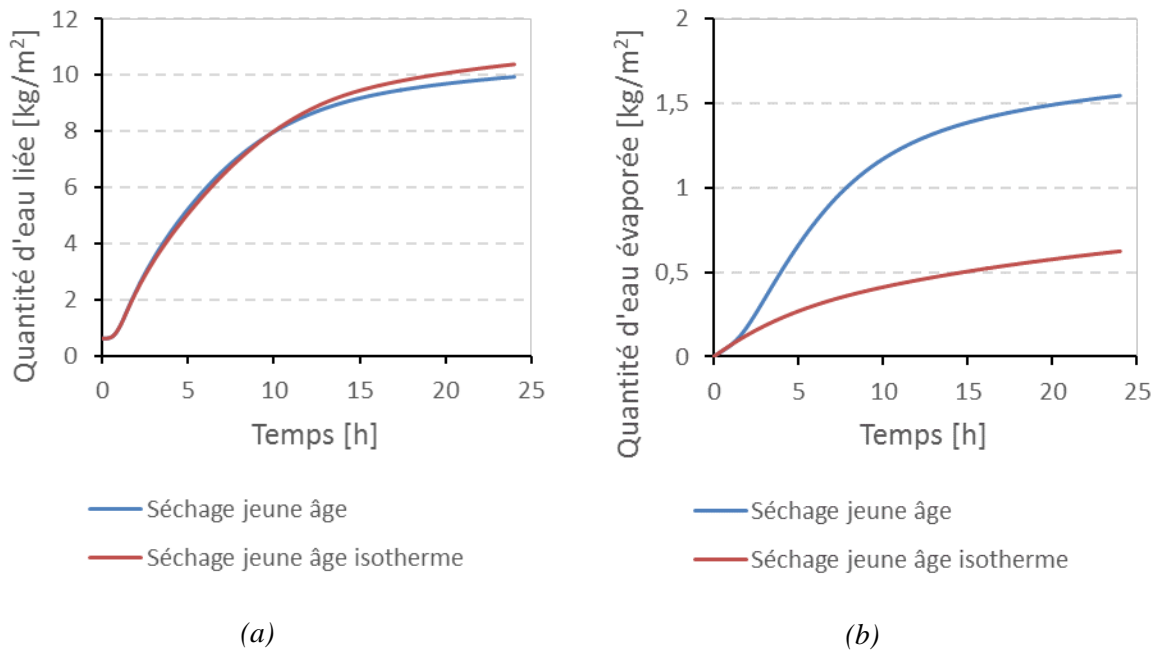
$$w_v = -K_2^h \text{grad}h - K_2^T \text{grad}T \quad (189)$$

La *Figure 3.18* présente la contribution de chaque terme à chaque flux massique. En effet, l'apport de la prise en compte de la température est important dans le flux d'eau vapeur. Ce constat est expliqué par le fait que le flux vapeur est à l'origine du gradient de la pression de la vapeur  $p_v$ . Ce dernier est amplifié grâce à l'augmentation de la pression de la vapeur saturante  $p_{vs}(T)$  en fonction de la température selon la relation (171).



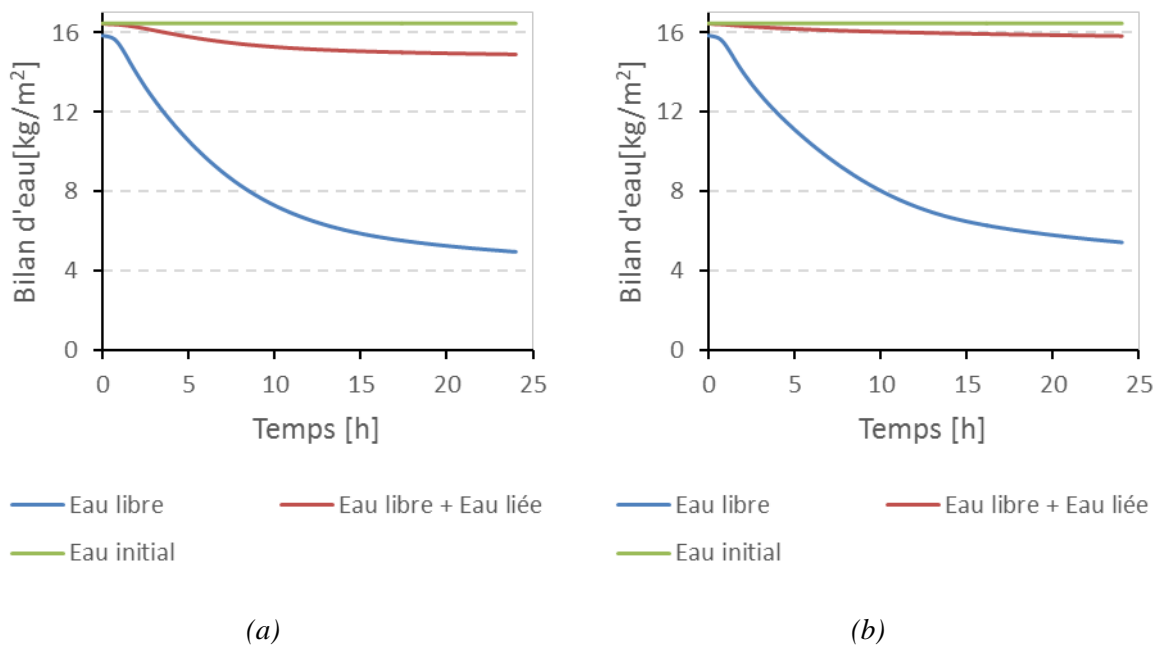
**Figure 3.18** : Contribution des gradients de l'humidité et de la température à l'évolution des flux massiques obtenus par le modèle « séchage jeune âge »

Ensuite, l'effet de la température sur l'évolution de la quantité d'eau liée et la quantité d'eau évaporée est illustré sur la *Figure 3.19*. L'influence de l'augmentation de la température sur la cinétique des réactions chimiques est négligeable (la quantité d'eau liée est quasiment identique pour les deux configurations). En revanche, son effet sur la quantité d'eau évaporée est plus remarquable. Cette quantité globale est obtenue par l'intégration de variable  $\dot{m}_{lv} [kg/m^3]$  sur la longueur d'échantillon. En effet, pour le modèle « séchage jeune âge », pendant les cinq premières heures, la quantité d'eau évaporée est  $0,66 kg/m^2$  soit équivalent à  $132 g/(m^2 \cdot h)$ , tandis que de 10 à 24 heures, le taux d'évaporation diminue à  $27 g/(m^2 \cdot h)$ . D'un autre côté, l'absence de l'effet de la température conduit à une quantité d'eau évaporée beaucoup plus faible avec le taux d'évaporation moyen  $26 g/(m^2 \cdot h)$ . L'origine de cette différence est aussi l'augmentation de la pression de vapeur saturante au sein de l'échantillon.



**Figure 3.19 :** Évolution de la quantité d'eau liée (a) et de la quantité d'eau évaporée (b) globale dans les deux cas : « séchage jeune âge » et « séchage jeune âge isotherme »

Dans le cas du couplage séchage – hydratation, l'eau libre initialement présente dans la structure sera divisée en trois parties en fonction du temps : eau liée dans les hydrates, eau liquide disponible dans les pores, eau évaporée sous l'effet de séchage. L'effet de la température sur cette répartition est représenté sur la *Figure 3.20*.



**Figure 3.20 :** Répartition de la quantité d'eau globale : (a) modèle « séchage jeune âge » et (b) modèle « séchage jeune âge isotherme »

La répartition à différentes échéances est regroupée dans le *Tableau 3.8*. On constate clairement que l'absence de l'augmentation de température défavorise le départ d'eau à la surface. La prise en compte de la température dans un modèle couplage séchage – hydratation semble donc indispensable.

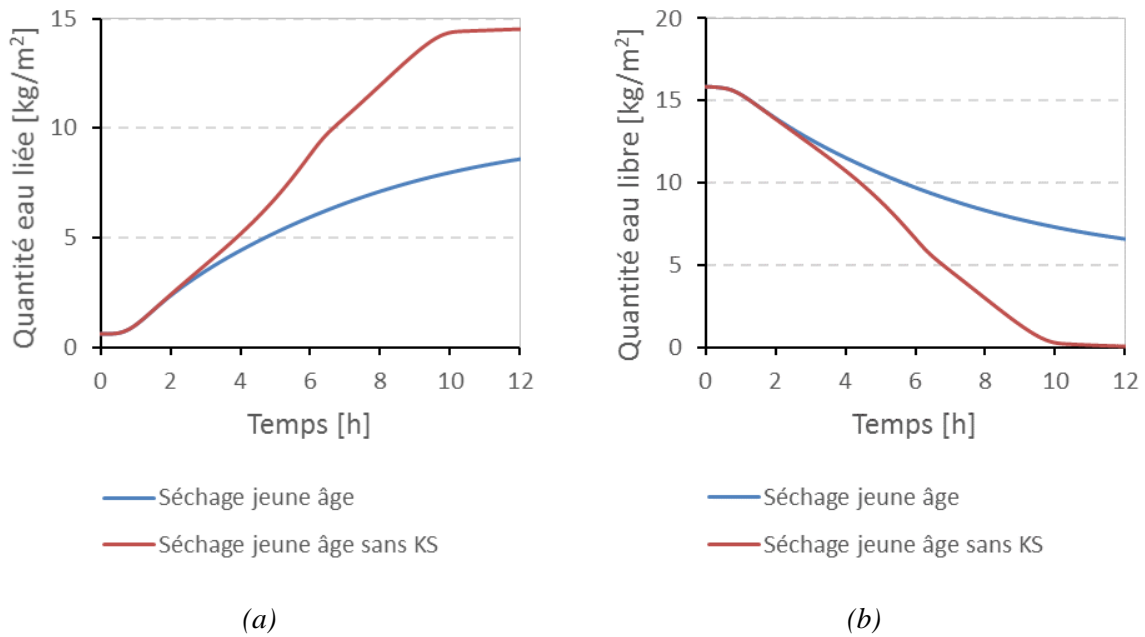
**Tableau 3.8** : Répartition de l'eau à différentes échéances dans les deux cas : « séchage jeune âge » et « séchage jeune âge isotherme »

Echéance	Modèle	Eau libre [%]	Eau liée [%]	Eau perdue [%]
5 heures	Séchage jeune âge	64,2	31,7	4,1
	<i>Séchage jeune âge isotherme</i>	67,6	30,8	1,6
10 heures	Séchage jeune âge	44,4	48,5	7,1
	<i>Séchage jeune âge isotherme</i>	48,8	48,6	2,6
24 heures	Séchage jeune âge	30,2	60,4	9,4
	<i>Séchage jeune âge isotherme</i>	33,0	63,1	3,9

### 3.3.5.6 Influence du coefficient KS

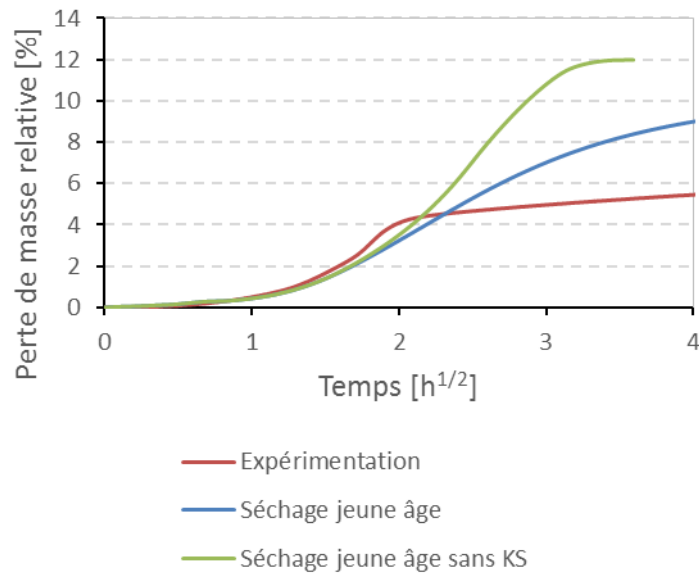
Dans cette partie, une nouvelle simulation est effectuée. Il s'agit d'un modèle « séchage jeune âge » sans la prise en compte de la diminution de l'accessibilité à l'eau des grains solides (c'est-à-dire  $KS=1$ ). Cette simulation est nommée « séchage jeune âge sans KS ». L'intérêt de cette simulation est d'observer l'influence du coefficient KS sur l'interaction entre l'hydratation et le séchage.

Apparemment, l'hydratation se produit plus rapidement. En effet, la *Figure 3.21.a* montre que la quantité d'eau liée est doublée à 12 heures dans le cas du modèle « séchage jeune âge sans KS ». Pourtant, à ce moment-là, la simulation est arrêtée car il ne reste plus d'eau libre dans la structure pour continuer l'hydratation, comme illustré sur la *Figure 3.21.b*.



**Figure 3.21 :** Influence du coefficient  $KS$  sur les quantités d'eau dans la structure : (a) eau liée et (b) eau libre

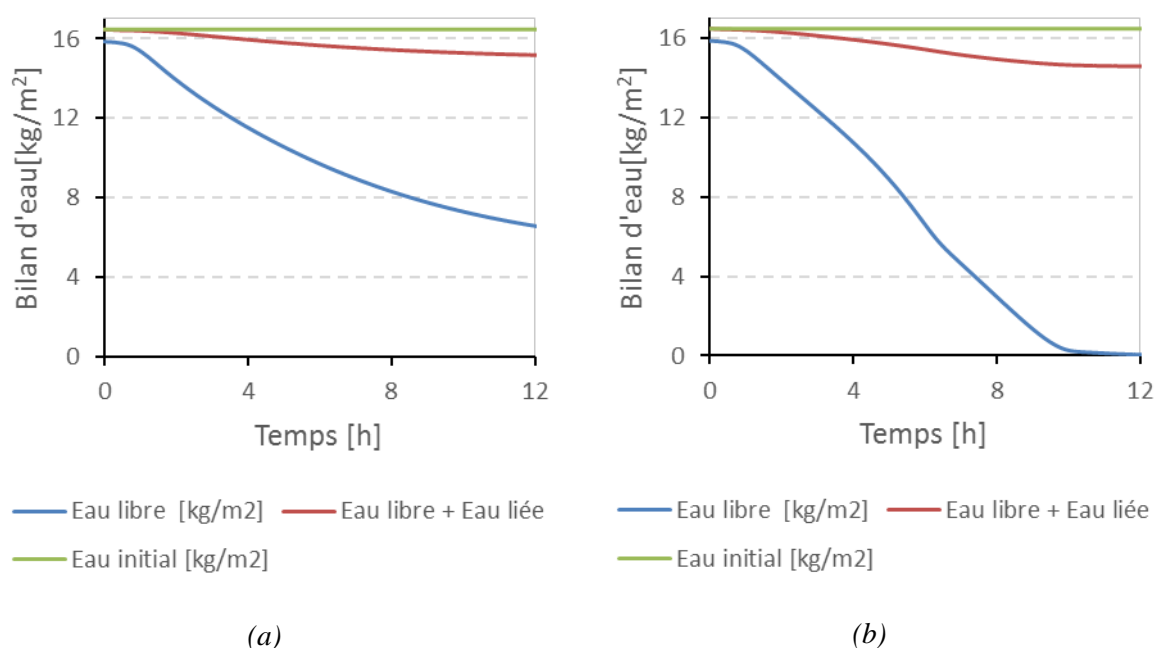
En effet, cette consommation rapide de l'eau libre vient d'une part de l'augmentation des taux d'avancement des réactions et d'autre part de la favorisation du départ d'eau à la surface. Ce constat est confirmé par l'évolution de la perte de masse relative dans les configurations différentes (*Figure 3.22*)



**Figure 3.22 :** Influence du coefficient  $KS$  à la cinétique de la perte de masse

Ensuite, le bilan de la quantité d'eau pour les deux configurations (« séchage jeune âge » et « séchage jeune âge sans KS ») est présenté sur la *Figure 3.23*. Au moment de l'arrêt du calcul, la

perte de masse obtenue via le modèle « séchage jeune âge sans KS » augmente  $0,57 \text{ kg/m}^2$ , soit 42,8 % de la quantité observée dans le cas du modèle « séchage jeune âge ».



**Figure 3.23** : Répartition de la quantité d'eau : (a) modèle « séchage jeune âge » et (b) modèle « séchage jeune âge sans KS »

La répartition de la quantité d'eau globale à différentes échéances est regroupée dans le [Tableau 3.9](#). Ce dernier montre que, dans le cas du modèle « séchage jeune âge sans KS », une quantité importante d'eau libre est consommée pendant la période de 5 à 10 heures après la mise au séchage. Ainsi, il est intéressant de considérer l'évolution des quantités de réactifs et d'hydrates. Cette dernière est présentée sur la [Figure 3.24](#) pour les réactifs et la [Figure 3.25](#) pour les hydrates, au centre de l'échantillon.

**Tableau 3.9** : Répartition de l'eau à différentes échéances dans les deux cas : « séchage jeune âge » et « séchage jeune âge sans KS »

Echéance	Modèle	Eau libre [%]	Eau liée [%]	Eau perdue [%]
5 heures	Séchage jeune âge	64,2	31,7	4,1
	<i>Séchage jeune âge sans KS</i>	53,9	41,3	4,8
10 heures	Séchage jeune âge	44,4	48,5	7,1
	<i>Séchage jeune âge sans KS</i>	1,7	87,2	11,1
12 heures	Séchage jeune âge	40,0	52,2	7,8
	<i>Séchage jeune âge sans KS</i>	0,3	88,2	11,5



La différence de la cinétique d'hydratation est clairement observée. Dans le cas du modèle « séchage jeune âge sans KS », le plâtre est tout consommé après 6,5 heures, contre 16,5 heures dans le cas « séchage jeune âge ». Par conséquent, entre 5 et 10 heures, le gypse atteint déjà la quantité maximale et se dissout totalement. L'ion de sulfate fourni par cette dissolution favorise la précipitation de l'ettringite. En effet, à 10 heures, la quantité d'ettringite formée augmente 280 % de masse par rapport à celle obtenue par le « séchage jeune âge ». D'ailleurs, chaque mole d'ettringite formé contient 32 moles d'eau, la quantité d'eau liée augmente donc considérablement.

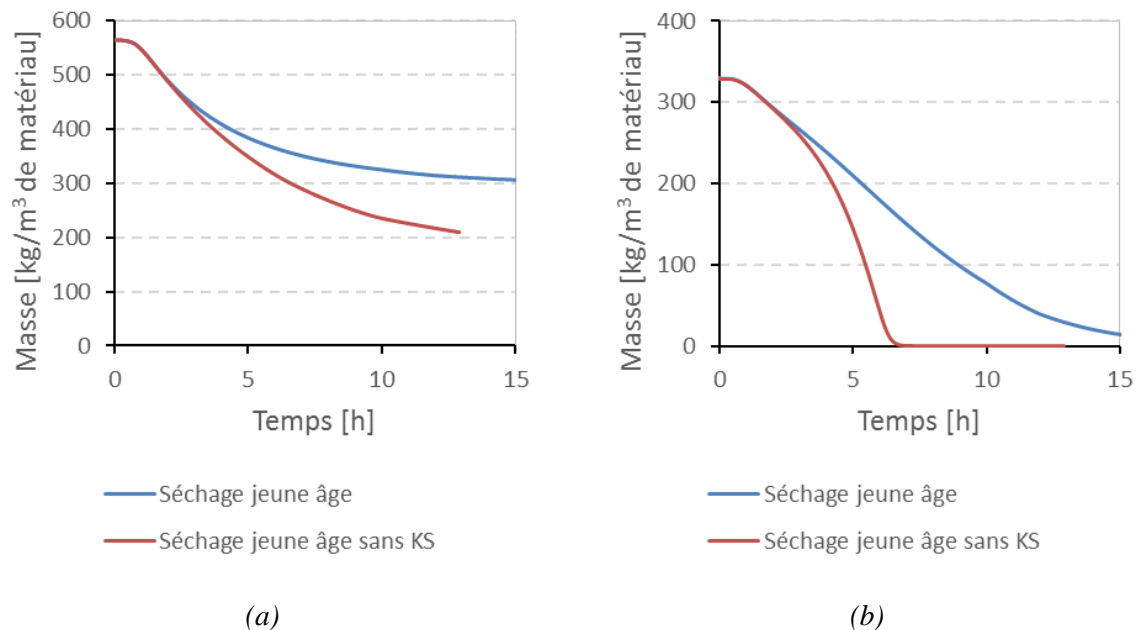


Figure 3.24 : Évolution des quantités de réactifs au centre de l'échantillon : (a) mayénite et (b) plâtre

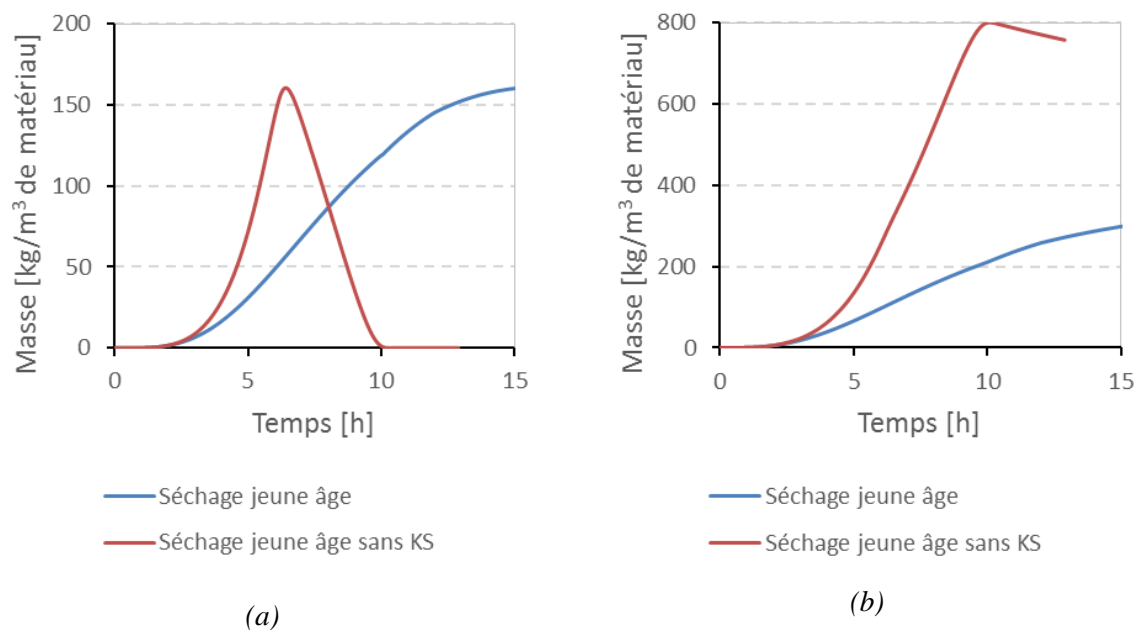


Figure 3.25 : Évolution des quantités d'hydrates au centre de l'échantillon : (a) gypse et (b) AFt

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, un suivi de la perte de masse d'un échantillon de pâte pure ettringitique réactive soumis au séchage a été effectué. Le résultat obtenu a montré un changement de la cinétique de la perte de masse, ce qui est à l'origine des couplages entre l'hydratation et la dessiccation.

Afin de reproduire ce phénomène, un modèle décrivant les couplages entre l'hydratation et le séchage au sein d'un matériau cimentaire a été développé. Il permet de reproduire l'évolution de la perte de masse d'une pâte pure ettringitique soumise à la dessiccation. De plus, il apporte une lecture sur l'évolution des phases réactives et hydratées dans la solution poreuse. La perturbation due au séchage conduit à un arrêt précoce de l'hydratation après 10 heures à la surface soumise au séchage. Cette perturbation atteint jusqu'à une épaisseur de 5 mm sur un échantillon de 3 cm d'épaisseur. Elle pourrait amener au phénomène de poudrage à la surface des chapes autonivelantes.

La comparaison des résultats du modèle « séchage jeune âge » avec ceux obtenus via le modèle « séchage jeune âge isotherme » a démontré l'importance de la prise en compte de l'évolution de la température au sein d'une pâte pure ettringitique réactive. L'effet de la consommation d'eau à la cinétique des réactions et à la perte de masse est aussi considéré.

## Conclusions générales et Perspectives

### Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'interaction entre le séchage et l'hydratation dans le cas d'une pâte pure ettringitique dont le liant est composé de ciment riche en  $C_{12}A_7$  et de plâtre.

Tout d'abord, nous avons vu grâce à la synthèse bibliographique les nombreux mécanismes intervenant lors de l'hydratation et le séchage d'un matériau cimentaire. De plus, en raison d'une hydratation rapide dans le cas de pâte pure ettringitique, un modèle d'hydratation permettant de suivre son évolution au jeune âge semble nécessaire. Afin d'être capable de décrire ces mécanismes, un modèle d'hydratation et un modèle de séchage isotherme ont été choisis.

Le modèle d'hydratation a été développé initialement en système dilué. Dans le cadre de cette étude, il évolue en milieu poreux et nécessite la prise en compte de la désaturation du milieu par la consommation d'eau libre au cours de l'hydratation, ainsi que de la diminution de l'accessibilité à l'eau des grains solides. Cette dernière se traduit par le coefficient KS qui est une fonction décroissante du degré de saturation et de la porosité totale. L'incorporation de cette fonction a permis de reproduire la stabilisation de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique en condition endogène après 10 heures d'hydratation, avec toutefois une sous-estimation des quantités d'eau liée et de porosité totale.

Ensuite, un modèle de distribution de la taille de pores a été développé. Il se base sur des fondements mathématiques et physiques qui représentent des différentes classes de pores par une somme de distribution log – normales. L'évolution de la distribution poreuse au cours de l'hydratation dépend fortement de la formation des hydrates au sein du milieu poreux. Ce modèle a été validé par la comparaison avec des distributions poreuses obtenues expérimentalement via des essais de porosité au mercure. De plus, ce modèle permet de calculer l'évolution de l'isotherme d'adsorption au cours de l'hydratation, ce qui est indispensable pour décrire le comportement hydrique des pâtes pures/ mortiers au jeune âge.

Le modèle de séchage en isotherme a montré que l'hypothèse d'une pression de gaz constante a peu d'influence sur la cinétique de perte de masse des matériaux perméables comme des ciments alumineux. Cette hypothèse permet de simplifier le couplage entre le séchage et l'hydratation.

La modélisation des couplages entre l'hydratation et le séchage est le cœur de cette étude. Le premier objectif était de reproduire l'évolution de la perte de masse d'un échantillon de pâte pure ettringitique réactive. La modélisation a montré la nécessité de la prise en compte de l'évolution de la température au cours de l'hydratation afin de parvenir à cet objectif. En effet, la variation de la cinétique de perte de masse correspond à l'évolution du flux d'eau à la surface, celle qui est à l'origine de l'évolution de la température. L'augmentation de la température a peu d'influence sur la cinétique d'hydratation mais elle favorise l'évaporation d'eau à la surface.

De plus, les résultats sur l'évolution de l'hydratation et des profils hydriques nous ont permis d'observer l'influence du séchage sur l'hydratation. En effet, un arrêt précoce de l'hydratation a été observé à la surface soumise au séchage après 10 heures de l'hydratation. Cet arrêt se traduit par la stabilisation de la masse d'eau liée et de la porosité totale à cette surface. D'ailleurs, l'influence de la dessiccation atteint jusqu'à une épaisseur de 5 mm sur un échantillon de 3 cm d'épaisseur.

### **Perspectives**

À l'issue de ce travail de thèse, des travaux intéressants pourront être considérés :

- l'étude paramétrique sur les paramètres influençant sur la cinétique de perte de masse, comme la perméabilité intrinsèque  $\kappa$  ou le paramètre  $x_D$ ;
- l'amélioration de la fonction  $KS$  pour une meilleure concordance avec des résultats expérimentaux ;
- la prise en compte de l'évolution de la force ionique dans le modèle cinétique ;
- l'application du modèle de séchage – hydratation couplé sur différentes formulations de pâte pure et mortier ettringitique ;
- l'analyse de la microstructure pour mettre en évidence l'évolution des phases réactives et hydratées au cours de l'hydratation d'une pâte pure ettringitique soumise au séchage ;
- la mesure des valeurs locales de l'humidité relative et de la température le long de l'échantillon afin de caractériser les gradients thermo-hydriques.

## Références bibliographiques

- Acker, P. (1992). Retraits et fissurations du béton. *Association Française pour la Construction*, 10- 40.
- Aïtcin, P.-C., Neville, A., & Acker, P. (1998). Les différents types de retrait du béton. *Bulletin - Laboratoires des ponts et chaussées*, 41-52.
- Al-Fadhala, M., & Hover, K. C. (2001). Rapid evaporation from freshly cast concrete and the Gulf environment. *Construction and Building Materials*, 15(1), 1-7.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103-1112.
- Azenha, M., Maekawa, K., Ishida, T., & Faria, R. (2007a). Drying induced moisture losses from mortar to the environment. Part I: experimental research. *Materials and Structures*, 40(8), 801-811.
- Azenha, M., Maekawa, K., Ishida, T., & Faria, R. (2007b). Drying induced moisture losses from mortar to the environment. Part II: numerical implementation. *Materials and Structures*, 40(8), 813-825.
- Babushkin, V. I., Matveev, G. M., & Mchedlov-Petrosian, O. P. (1985). *Thermodynamics of silicates*: Springer.
- Babushkin, V. I., Matveev, G. M., Mchedlov-Petrosian, O. P., & Silikatov, T. (1965). Strojisdat. In: Moskau.
- Bangham, D., Fakhoury, N., & Mohamed, A. (1932). The swelling of charcoal. Part II.—Some factors controlling the expansion caused by water, benzene and pyridine vapours. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 138(834), 162-183.
- Baroghel-Bouny, V. (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. (Doctoral Dissertation), École des ponts ParisTech, Champs-sur-Marne.
- Baroghel-Bouny, V. (2007). Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction. *Cement & Concrete Research*, 37(3), 438-454.
- Baroghel-Bouny, V., Mainguy, M., Lassabatere, T., & Coussy, O. (1999). Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1225-1238.
- Baroghel-Bouny, V., Thiéry, M., & Wang, X. (2011). Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials. *Cement & Concrete Research*, 41(8), 828-841.
- Bayoux, J., Bonin, A., Marcdargent, S., & Verschaeve, M. (1990). Study of the hydration properties of aluminous cement and calcium sulphate mixes. *Calcium aluminate cements*. London: E. & F. N. SPON.
- Bažant, Z., & Najjar, L. (1971). Drying of concrete as a nonlinear diffusion problem. *Cement and Concrete Research*, 1(5), 461-473.
- Beltzung, F. (2004). *Approche colloïdale du retrait des matrices cimentaires*. (Doctoral Dissertation), ETH Zurich, Zurich.
- Beltzung, F., & Wittmann, F. H. (2005). Role of disjoining pressure in cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 35(12), 2364-2370.
- Beltzung, F., Wittmann, F. H., & Holzer, L. (2001). Influence of composition of pore solution on drying shrinkage. *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and other Quasi-Brittle Materials*, 39-48.

- Benboudjema, F. (2002). *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires.* (Doctoral Dissertation), Université de Marne la Vallée, Champs-sur-Marne.
- Bennett, D., Read, D., Atkins, M., & Glasser, F. (1992). A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies. *Journal of Nuclear Materials*, 190, 315-325.
- Bentz, D. P. (1995). *A three-dimensional cement hydration and microstructure program: I. hydration rate, heat of hydration, and chemical shrinkage:* Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology.
- Bentz, D. P. (1997). Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1), 3-21.
- Bentz, D. P., Coveney, P. V., Garboczi, E. J., Kleyn, M. F., & Stutzman, P. E. (1994). Cellular automaton simulations of cement hydration and microstructure development. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2(4), 783.
- Berger, S., Fryda, H., Niepmann, D., Turlaklis, D., & Bordet, F. (2014). *Impact of calcium sulfate type on hydration and properties of ettringite systems* Paper presented at the Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference 2014, Avignon, France.
- Bizzozero, J. (2014). *Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems.* (Doctoral Dissertation), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Bizzozero, J., & Scrivener, K. (2014). *Hydration of calcium aluminate cement based systems with calcium sulfate and limestone*  
Paper presented at the Calcium Aluminates Proceedings of the International Conference Avignon, France.
- Bouasker, M. (2007). *Étude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions.* (Doctoral Dissertation), Université de Nantes, Nantes.
- Bouasker, M., Mounanga, P., Turcry, P., Loukili, A., & Khelidj, A. (2008). Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: effect of limestone filler and granular inclusions. *Cement and Concrete Composites*, 30(1), 13-22. doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.06.004
- Bourbon, X. (2003). Chemical conceptual model for cement based materials, mineral phases and thermodynamic data. ANDRA Report C. NT. ASCM, 3, 1505-1515.
- Bresson, A. (2006). *Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge.* (Doctoral Dissertation), Université Laval, Quebec.
- Briffaut, M. (2010). *Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton: influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures.* (Doctoral Dissertation), École Normale Supérieure Paris-Saclay, Cachan.
- Brue, F. (2009). *Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons.* (Doctoral Dissertation), Ecole Centrale de Lille, Lille.
- Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., & Turatsinze, A. (2007). Multiphase finite element modeling of concrete hydration. *Cement and Concrete Research*, 37(2), 131-138.
- Cecilie, E., & Hansen, S. (2001). Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and b-calcium sulfate hemihydrate. *Cement Concrete Res*, 31, 157-261.
- Colleparidi, M., Monosi, S., & Piccioli, P. (1995). The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement. *Cement and Concrete Research*, 25(5), 961-968.

## Références bibliographiques

---

- Correns, C. W. (1949). Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society*, 5, 267-271.
- Coussy, O. (2004). *Poromechanics*: John Wiley & Sons.
- Dalton, J. (1802). Experimental essays on evaporation. *Manchester Lit.Phil. Soc. Mem. Proc.*, 5, 536 - 602.
- Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M., & Glasser, F. (1994). Thermodynamic investigation of the CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaCO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O closed system at 25° C and the influence of Na<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 24(3), 563-572.
- De Larrard, F. (2000). *Structures granulaires et formulation des bétons*: Laboratoire central des ponts et chaussées.
- De Vries, D., & Kruger, A. (1966). *On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air*. Paper presented at the Proc. Of Colloque Int. Du CNRS.
- De Windt, L., Bertron, A., Larreur-Cayol, S., & Escadeillas, G. (2015). Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling. *Cement and Concrete Research*, 69, 25-36.
- Dolado, J. S., & Van Breugel, K. (2011). Recent advances in modeling for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 711-726.
- Edmonds, R., & Majumdar, A. (1988a). The hydration of 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 18(3), 473-478.
- Edmonds, R., & Majumdar, A. (1988b). The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 18(2), 311-320.
- Ferraris, C., & Wittmann, F. H. (1987). Shrinkage mechanisms of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 17(3), 453-464.
- Ferraris, C. F. (1986). Mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie.
- Fisher, L. (1982). Forces due to capillary-condensed liquids: limits of calculations from thermodynamics. *Advances in colloid and interface science*, 16(1), 117-125.
- Garcia-Boivin, S. (1999). *Retrait au jeune âge du béton: Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène*. (Doctoral Dissertation), École des ponts ParisTech, Champs-sur-Marne.
- Gartner, E., Young, J., Damidot, D., & Jawed, I. (2002). Hydration of Portland cement. In *Structure and performance of cements* (pp. 57 - 113): CRC Press.
- Garvin, D., Parker, V., & White Jr, H. (1987). CODATA thermodynamic tables-selections for some compounds of calcium and related mixtures: A Prototype Set of Tables. . *Springer Verlag, Berlin*.
- Geiker, M., & Knudsen, T. (1982). Chemical shrinkage of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 12(5), 603-610.
- Georgin, J., & Prud'homme, E. (2015). Hydration modelling of an ettringite-based binder. *Cement and Concrete Research*, 76, 51-61.
- Guénot-Delahaie, I. (1996). *Contribution à l'analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton*. (Doctoral Dissertation), École des ponts ParisTech,
- Haouas, A. (2007). *Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires—caractérisation et modélisation chimio-hydro-mécanique du retrait*. (Doctoral Dissertation), École Normale Supérieure Paris-Saclay, Cachan.

## Références bibliographiques

---

- Hua, C., Acker, P., & Ehlacher, A. (1995). Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste: I. Modelling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research*, 25(7), 1457-1468.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F., & Thoenen, T. (2002). Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. *Radiochimica Acta*, 90(9-11), 805-813.
- Ideker, J. H. (2008). Early-age behavior of calcium aluminate cement systems.
- Jaouadi, I. (2008). Etude numérique et expérimentale du retrait endogène de la pâte de ciment au jeune âge.
- Jennings, H. M., & Johnson, S. K. (1986). Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(11), 790-795.
- Jennings, S. (1988). The mean free path in air. *Journal of Aerosol Science*, 19(2), 159-166.
- Juenger, M., Winnefeld, F., Provis, J. L., & Ideker, J. (2011). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1232-1243.
- Justnes, H., Sellevold, E., Reyniers, B., Van Loo, D., Van Gemert, A., Verboven, F., & Van Gemert, D. (2000). Chemical shrinkage of cement pastes with plasticizing admixtures. *Nordic Concrete Research - Publications*, 24, 39-54.
- Kernéos. (04/2015). Ternal EV - Building Chemistry. Retrieved from <http://www.kerneosinc.com/pdfs/TernalEV/TernalEVPDS.pdf>
- Khelidj, A., Baroghel-Bouny, V., Bastian, G., Godin, J., & Villain, G. (2000). Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages. *Détermination expérimentale des gradients résultant d'une interaction hydratation-séchage dans une dalle en béton, Rapport de synthèse*, 57-62.
- Khelidj, A., Loukili, A., & Bastian, G. (1998). Etude expérimentale du couplage hydro-chimique dans les bétons en cours de maturation: incidence sur les retraits. *Materials and Structures*, 31(9), 588-594.
- Kighelman, J. (2007). *Hydration and structure development of ternary binder system as used in self-levelling compounds*. (Doctoral Dissertation), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Kondepudi, D., & Prigogine, I. (2014). *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*: John Wiley & Sons.
- Kovler, K., & Zhutovsky, S. (2006). Overview and future trends of shrinkage research. *Materials and Structures*, 39(9), 827.
- Lacarrière, L. (2007). *Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton*. . (Doctoral Dissertation), INSA de Toulouse, Toulouse.
- Lamberet, S. (2005). *Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate*. . (Doctoral Dissertation), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.
- Le-Bihan, T., Georjgin, J.-F., Michel, M., Ambroise, J., & Morestin, F. (2012). Measurements and modeling of cement base materials deformation at early age: The case of sulfo-aluminous cement. *Cement & Concrete Research*, 42(8), 1055-1065.
- Le Bihan, T. (2010). *Etude du comportement des chapes autonivelantes en ciment sulfo-alumineux: outils expérimentaux et de modélisation*. (Doctoral Dissertation), INSA de Lyon, Lyon.
- Le Chatelier, H. (1900). Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. *Bulletin de la Société pour l'Encouragement de l'Industrie Nationale*, 5(5), 54 - 57.



## Références bibliographiques

---

- Le Saoût, G., Lothenbach, B., Taquet, P., Fryda, H., & Winnefeld, F. (2014). *Hydration study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite*. Paper presented at the Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminates, Avignon, France.
- Le Saoût, G., Lothenbach, B., Taquet, P., Fryda, H., & Winnefeld, F. (2017). Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite. *Advances in cement research*, 30(1), 24-36.
- Leivo, V., & Rantala, J. (2005). Moisture behaviour of a massive concrete slab with a low temperature floor heating system during the initial drying period. *Construction and Building Materials*, 19(4), 297-305.
- Lothenbach, B. (2010). Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. *Materials and Structures*, 43(10), 1413-1433.
- Lothenbach, B., Damidot, D., Matschei, T., & Marchand, J. (2010). Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges. *Advances in cement research*, 22(4), 211-223.
- Lothenbach, B., Le Saoût, G., Gallucci, E., & Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 848-860.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., & Glasser, F. P. (2008). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1), 1-18.
- Lothenbach, B., & Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209-226.
- Lura, P., Jensen, O. M., & van Breugel, K. (2003). Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 33(2), 223-232.
- Maekawa, K., Chaube, R. P., & Kishi, T. (1996). *Coupled mass transport, hydration and structure formation theory for durability design of concrete structures*. Paper presented at the Proc. of the Int’nl workshop on rational design of concrete structures under severe conditions.
- Maekawa, K., Ishida, T., & Kishi, T. (2003). Multi-scale modeling of concrete performance. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(2), 91-126.
- Mainguy, M. (1999). *Modeles de diffusion non linéaire en milieux poreux. Applications a la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. (Doctoral Dissertation), École des ponts ParisTech, Champs-sur-Marne.
- Mainguy, M., Coussy, O., & Baroghel-Bouny, V. (2001). Role of air pressure in drying of weakly permeable materials. *Journal of engineering mechanics*, 127(6), 582-592.
- Majumdar, A., Edmonds, R., & Singh, B. (1990a). Hydration of mixtures of ‘Ciment Fondu’ aluminous cement and granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 20(2), 197-208.
- Majumdar, A., Edmonds, R., & Singh, B. (1990b). Hydration of Secar 71 aluminous cement in presence of granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 20(1), 7-14.
- Martin, I., Patapy, C., & Cyr, M. (2015). *Impact of calcium sulfate type and additions on hydration and properties of ettringite-based systems*. Paper presented at the ICCI 2015 BEIJING the 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing.
- Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. (2007). Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub>–CaCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379-1410.
- Mchirgui, W. (2012). *Modélisation des transferts hydriques dans les milieux poreux partiellement saturés par homogénéisation périodique: Application aux matériaux cimentaires*. (Doctoral Dissertation), Université de La Rochelle, La Rochelle.

## Références bibliographiques

---

- Mensi, R., Acker, P., & Attolou, A. (1988). Séchage du béton: analyse et modélisation. *Materials and Structures*, 21(1), 3-12.
- Millington, R. (1959). Gas diffusion in porous media. *Science*, 130(3367), 100-102.
- Mills, R. (1966). Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes. *Highway Research Board Special Report*(90).
- Mitani, H. (2003). *Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges: approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux*. (Doctoral Dissertation), Ecole des Ponts ParisTech,
- Monge, J. (2007). *Fissuration des mortiers en couches minces-Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation*. (Doctoral Dissertation), École Normale Supérieure Paris-Saclay, Cachan.
- Monlouis-Bonnaire, J., Verdier, J., & Perrin, B. (2004). Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials. *Cement & Concrete Research*, 34(5), 737-744.
- Mounanga, P. (2003). *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge: hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. (Doctoral Dissertation), Université de Nantes, Nantes.
- Moyne, C. (1987). *Transferts couplés chaleur - masse lors du séchage: prise en compte du mouvement de la phase gazeuse*. (Doctoral Dissertation Thèse de doctorat), Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy.
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3), 513-522.
- Muller, A. (2010). *Conversion & résistance en compression des ciments d'aluminates de calcium*. (Doctoral Dissertation), Université Laval, Québec.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (Vol. 4): Longman London.
- Nguyen, M. D. (2009). *Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert*. (Doctoral Dissertation), École des ponts ParisTech, Champs-sur-Marne.
- Nguyen, N. L. (2015). *Étude de la microstructure des liants ettringitiques influence sur les propriétés macroscopiques: Résistance et variation dimensionnelle*. (Doctoral Dissertation), INSA de Lyon, Lyon.
- Onishi, K., & Bier, T. A. (2010). Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1034-1040.
- Pacewska, B., & Nowacka, M. (2014). Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(2), 653-660.
- Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., & Fardis, M. N. (1991). Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *Materials Journal*, 88(2), 186-196.
- Parker, J., Lenhard, R., & Kuppasamy, T. (1987). A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resources Research*, 23(4), 618-624.
- Parrot, L., & Killoh, D. (1984). *Prediction of cement hydration*. Paper presented at the Proc. Br. Ceram. Soc.
- Paulini, P. (1992). *A weighing method for cement hydration*. Paper presented at the Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement.
- Paulini, P. (1997). *Chemical shrinkage as indicator for hydraulic bond strength*. Paper presented at the Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement.

## Références bibliographiques

---

- Perrin, B., Bouny, V. B., & Chemloul, L. (1998). Méthodes de détermination de la diffusivité hydrique de pâtes de ciments durcies. *Materials and Structures*, 31(4), 235-241.
- Philip, J., & De Vries, D. (1957). Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 38(2), 222-232.
- Pöllmann, H. (2012). Calcium aluminate cements—raw materials, differences, hydration and properties. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 74(1), 1-82.
- Powers, T. C. (1958). Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(1), 1-6.
- Ranaivomanana, H., Verdier, J., Sellier, A., Bourbon, X. J. C., & Research, C. (2013). Prediction of relative permeabilities and water vapor diffusion reduction factor for cement-based materials. 48, 53-63.
- Rashid, S., Barnes, P., & Turrillas, X. (1992). The rapid conversion of calcium aluminate cement hydrates, as revealed by synchrotron energy-dispersive diffraction. *Advances in cement research*.
- Reardon, E. J. (1992). Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems. *Waste management*, 12(2-3), 221-239.
- Rey, M. (1950). Nouvelle méthode de mesure de l'hydratation des liants hydrauliques. *Publication technique du CERILH*(31).
- Samson, E., Marchand, J., & Snyder, K. (2003). Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. *Materials and Structures*, 36(3), 156-165.
- Savage, B. M., & Janssen, D. J. J. M. J. (1997). Soil physics principles validated for use in predicting unsaturated moisture movement in portland cement concrete. 94(1), 63-70.
- Scrivener, K. (2003). Calcium aluminate. In J. Newman & B. S. Choo (Eds.), *Advanced Concrete Technology* (Vol. 1, pp. 2/1-2/30).
- Scrivener, K., & Capmas, A. (1998). Calcium aluminate cements. In P.C.Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (Vol. 13, pp. 709-778).
- Sercombe, J., Vidal, R., Gallé, C., & Adenot, F. (2007). Diffusion des gaz dans les ciments: Mécanismes et paramètres principaux. *Revue européenne de génie civil*, 11(6), 801-811.
- Singh, N., & Middendorf, B. (2007). Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(1), 57-77.
- Soudani, L., Fabbri, A., Morel, J.-C., Woloszyn, M., Chabriac, P.-A., Wong, H., & Grillet, A.-C. (2016). Assessment of the validity of some common assumptions in hygrothermal modeling of earth based materials. *Energy and Buildings*, 116, 498-511.
- Stabler, C., Breunig, C., Goetz - Neunhoeffler, F., Neubauer, J., Fryda, H., & Kwasny - Echterhagen, R. (2014). *Impact of different calcium sulfate sources on the early hydration of two different grades of calcium aluminate cement*. Paper presented at the Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference 2014, Avignon, France.
- Standard EN 14647:2005. Calcium aluminate cement - Composition, specifications and conformity criteria. In.
- Sun, Z., Ye, G., Voigt, T., Shah, S. P., & Van Breugel, K. (2004). *Early age properties of Portland cement pastes investigated with ultrasonic shear waves and numerical simulation*. Paper presented at the Proceedings of the RILEM International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering.
- Tazawa, E. (2014). *Autogenous shrinkage of concrete*: CRC Press.

- Thiery, M. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques (Thèse de doctorat)*. (Doctoral Dissertation), École des ponts ParisTech, Champs-sur-Marne.
- Thiery, M., Baroghel-Bouny, V., Bourneton, N., Villain, G., & Stéfani, C. (2007). Modélisation du séchage des bétons: analyse des différents modes de transfert hydrique. *Revue européenne de génie civil*, 11(5), 541-577.
- Thoenen, T., & Kulik, D. (2003). Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01 for the GEM-Selektor (V. 2-PSI) Geochemical Modeling Code: Release 28-02-03. In *Technical Report, PSI Technical Report TM-44-03-04 about the GEMS Version of Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01*.
- Thomas, J. J., Biernacki, J. J., Bullard, J. W., Bishnoi, S., Dolado, J. S., Scherer, G. W., & Luttge, A. (2011). Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1257-1278.
- Touzo, B., & Andreani, P. A. (2014). *Mineral composition and hydration of a C12A7 rich binder*. Paper presented at the Calcium Aluminates - Proceedings of the International Conference 2014, Avignon, France.
- Ukrainczyk, N. (2014). Chemical Shrinkage During Hydration Reactions of Calcium Aluminate Cement. *Austin J. Chem. Eng*, 1(1).
- Uno, P. J. (1998). Plastic shrinkage cracking and evaporation formulas. *ACI Materials Journal*, 95, 365-375.
- Van Breugel, K. (1991). *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. (Doctoral Dissertation), Delft University of Technology, Delft.
- Van Breugel, K. (1995). Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory. *Cement and Concrete Research*, 25(2), 319-331.
- Van Breugel, K. (2001). Numerical modelling of volume changes at early ages-Potential, pitfalls and challenges. *Materials and Structures*, 34(5), 293-301.
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5), 892-898.
- Wardeh, G., & Perrin, B. (2006). Relative permeabilities of cement-based materials: influence of the tortuosity function. *Journal of Building Physics*, 30(1), 39-57.
- Weast, R. C., Astle, M. J., & Beyer, W. H. (1988). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 69): CRC press Boca Raton, FL.
- West, R. P., & Holmes, N. (2005). Predicting moisture movement during the drying of concrete floors using finite elements. *Construction and Building Materials*, 19(9), 674-681.
- Winnefeld, F., & Lothenbach, B. (2010). Hydration of calcium sulfoaluminate cements—experimental findings and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1239-1247.
- Wittmann, F. (1968). Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste. *Matériaux et Construction*, 1(6), 547-552.
- Xi, Y., Bažant, Z. P., Molina, L., & Jennings, H. M. (1994). Moisture diffusion in cementitious materials moisture capacity and diffusivity. *Advanced Cement Based Materials*, 1(6), 258-266.
- Zhang, Z. (2014). *Modelling of sorption hysteresis and its effect on moisture transport within cementitious materials*. (Doctoral Dissertation), Université Paris-Est, Champs-sur-Marne.
- Zhang, Z., Thiery, M., & Baroghel-Bouny, V. (2016). Investigation of moisture transport properties of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 89, 257-268.

## Annexes

Listes des annexes :

Annexe 1 Base de données CEMDATA 14

Annexe 2 Densité, Masse molaire et Volume molaire des espèces

Annexe 3 Valeurs de  $k$  et  $K_{sp}$

Annexe 4 Modèle de la distribution poreuse dans Matlab

Annexe 5 Calcul de l'enthalpie des réactions

Annexe 6 Changement de variable dans COMSOL

## Annexe 1 Base de données CEMDATA 14

Cemdata14 data base, to be used with general PSI-Nagra TDB only! [6,7,7a]

Version 14.01: May 2014

Based on the CEMDATA07 data base [1-8]. New data [9-19] are indicated in bold

	log $K_{30}$	$\Delta_f G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	$S^\circ$ [J/K/mol]	$a_0$ [J/K/mol]	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$V^\circ$ [cm <sup>3</sup> /mol]	Ref
(Al-)ettringite <sup>3,2</sup>	-44.9	-15205.94	-17535	1900	1939	0.789			707	[1,2]
tricarboaluminate <sup>3</sup>	-46.5	-14565.64	-16792	1858	2042	0.559	-7.78e6		650	[2,1]
Fe-ettringite <sup>5</sup>	-44.0	-14282.36	-16600	1937	1922	0.855	2.02e6		717	[3,1]
Thaumasite	<b>-24.75</b>	<b>-7564.52</b>	<b>-8700</b>	<b>897.1</b>	<b>1031</b>	<b>0.263</b>	<b>-3.40e6</b>		<b>330</b>	<b>[9]</b>
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> <sup>6</sup>	-20.50	-5008.2	-5537.3	422	290	0.644	-3.25e6		150	[10]
C <sub>3</sub> AS <sub>0.47</sub> H <sub>5.19</sub> <sup>6,c</sup>	<b>-25.35</b>	<b>-5192.9</b>	<b>-5699</b>	<b>399</b>	<b>310</b>	<b>0.566</b>	<b>-4.37e6</b>		<b>146</b>	<b>[11]</b>
C <sub>3</sub> AS <sub>0.84</sub> H <sub>4.32</sub> <sup>6,o</sup>	<b>-26.70</b>	<b>-5365.2</b>	<b>-5847</b>	<b>375</b>	<b>331</b>	<b>0.484</b>	<b>-5.55e6</b>		<b>142</b>	<b>[11]</b>
C <sub>3</sub> FH <sub>6</sub> <sup>6,m</sup>	<b>-26.30</b>	<b>-4122.8</b>	<b>-4518</b>	<b>870</b>	<b>330</b>	<b>1.237</b>	<b>-4.74e6</b>		<b>155</b>	<b>[11]</b>
C <sub>3</sub> FS <sub>0.84</sub> H <sub>4.32</sub> <sup>6,o</sup>	<b>-32.50</b>	<b>-4479.9</b>	<b>-4823</b>	<b>840</b>	<b>371</b>	<b>0.478</b>	<b>-7.03e6</b>		<b>149</b>	<b>[11]</b>
C <sub>3</sub> FS <sub>1.34</sub> H <sub>3.32</sub>	<b>-34.20</b>	<b>-4681.1</b>	<b>-4994</b>	<b>820</b>	<b>395</b>	<b>0.383</b>	<b>-8.39e6</b>		<b>145</b>	<b>[11]</b>
C <sub>4</sub> AH <sub>18</sub> <sup>7</sup>	-25.45	-8749.9	-10017.9	1120	1163	1.047		-1600	371	[10]
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	-25.00	-7324.3	-8300.2	700	711	1.047		-1600	274	[10]
C <sub>2</sub> AH <sub>7.5</sub>	-13.80	-4695.5	-5277.6	450	323	0.728			180	[10]
C <sub>4</sub> AsH <sub>12</sub> <sup>7,q</sup>	-29.26	-7778.50	-8750	821	594	1.168			309	[2,1]
C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>	-31.47	-7337.46	-8250	657	618	0.982	-2.59e6		262	[2,1]
C <sub>4</sub> Ac <sub>0.5</sub> H <sub>12</sub>	-29.13	-7335.97	-8270	713	664	1.014	-1.30e6	-800	285	[2,1]
C <sub>2</sub> ASH <sub>3</sub>	-19.70	-5705.15	-6360	546	438	0.749	-1.13e6	-800	216	[2,1]
C <sub>4</sub> ACl <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	-27.27	-6810.90	-7604	731	498	0.895	-2.04e6	1503	272	[15,16]
C <sub>4</sub> AS <sub>0.6</sub> ClH <sub>12</sub>	-28.53	-7533.97	-8472 <sup>***</sup>	820	557	1.141	-1.02e6	751	289	[16,17]
C <sub>4</sub> FH <sub>12</sub> <sup>8</sup>	<b>-30.75</b>	<b>-6438.6</b>	<b>-7435</b>	<b>630</b>	<b>694</b>	<b>1.113</b>	<b>2.02e6</b>	<b>-1600</b>	<b>286</b>	<b>[11]</b>
C <sub>4</sub> FsH <sub>12</sub> <sup>9</sup>	-31.57	-6873.2	-7663	1430	577	1.234	2.02e6		321	[12]
C <sub>4</sub> FcH <sub>12</sub>	-34.59	-6674.0	-7485	1230	612	1.157	-5.73e5		292	[13]
C <sub>4</sub> Fc <sub>0.5</sub> H <sub>10</sub>	-30.83	-5952.9	-6581	1270	308	1.201	-9.08e5	3200	273	[13]
CAH <sub>10</sub>	-7.60	-4623.0	-5288.2	610	151	1.113		3200	193	[10]
M <sub>4</sub> AH <sub>10</sub> <sup>10</sup>	-56.02	-6394.56	-7196	549	-364	4.21	3.75e6	629	220	[1,4]
1/2M <sub>5</sub> A <sup>-</sup> C <sup>-</sup> H <sub>13</sub> <sup>h</sup>	-33.29 <sup>v</sup>	-4339.85	-4875.89	411	512.6				115	[18]
1/2M <sub>5</sub> F <sup>-</sup> C <sup>-</sup> H <sub>13</sub> <sup>h</sup>	-33.64 <sup>v</sup>	-3882.60	-4415.09	423	521.7				119	[18]
Cs (anhydrite)	-4.357	-1322.12	-1434.60	106.7	70.2	-0.099			46	[6,7]
CsH <sub>2</sub> (gypsum)	-4.581	-1797.76	-2023.36	193.8	91.4	-0.318			75	[6,7]
$\beta$ -CsH <sub>0.5</sub> (hemihyd)	-3.59 <sup>tv</sup>	-1436.34 <sup>tv</sup>	-1575.3 <sup>tv</sup>	134.3	124.1				62	[19]
syngenite	-7.20	-2884.91	-3172	326	201	0.308	-1.78e6		128 <sup>a</sup>	[4]
Al(OH) <sub>3</sub> (gibbsite)	-1.12	-1151.0	-1288.7	70	36	0.191			32	[6,7]
Al(OH) <sub>3</sub> (mic)	-0.67	-1148.4	-1265.3	140	36	0.191			32	[10]
FeOOH(mic)	-5.6	-480.14	-509.3	200	101	-0.008	-2.12E6		21	[11]
CH (portlandite)	-5.2	-897	-985	83	187	-0.022		-1600	33	[6,7]
SiO <sub>2,am</sub>	1.476	-848.90	-903	41	47	0.034	-1.13e6		29	[1]
<b>C-S-H (quaternary solid solution): TobH Ca/Si=0.67</b>										
C <sub>2.25</sub> SH <sub>1.5</sub> <sup>1</sup>	-6.19 <sup>v</sup>	-1668.56	-1841.51	89.9	141.6				55	[14]
<b>TobD Ca/Si=1.25</b>										
C <sub>5.6</sub> S <sub>2.9</sub> H <sub>1.83</sub> <sup>1</sup>	-6.90 <sup>v</sup>	-1570.89	-1742.42	121.8	166.9				48	[14]
<b>JenH Ca/Si=1.33</b>										
C <sub>1.33</sub> SH <sub>2.17</sub> <sup>1</sup>	-10.96 <sup>v</sup>	-2273.99	-2506.27	142.5	207.9				76	[14]
<b>JenD Ca/Si=2.25</b>										
C <sub>1.5</sub> S <sub>0.87</sub> H <sub>2.5</sub> <sup>1</sup>	-10.47 <sup>v</sup>	-2169.56	-2400.72	173.4	232.8				81	[14]

C <sub>3</sub> S	-2784.33	-2931	169	209	0.036	-4.25e6	73	[1,2,5]
C <sub>2</sub> S	-2193.21	-2308	128	152	0.037	-3.03e6	52	[1,2,5]
C <sub>3</sub> A	-3382.35	-3561	205	261	0.019	-5.06e6	89	[1,2,5]
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	-18451.44	-19414	1145	1263	0.274	-2.31e7	518 <sup>l</sup>	[5]
CA	-2207.90	-2327	114	151	0.042	-3.33e6	54 <sup>m</sup>	[5]
CA <sub>2</sub>	-3795.31	-4004	178	277	0.023	-7.45e6	89 <sup>n</sup>	[5]
C <sub>4</sub> AF	-4786.50	-5080	326	374	0.073		130	[1,2,5]

$a_0, a_1, a_2, a_3$  are the empirical coefficients of the heat capacity equation:  $C_p^\circ = a_0 + a_1T + a_2T^{-2} + a_3T^{-3}$ ; no value = 0.

All solubility products refer to the solubility with respect to the species  $Al(OH)_4^-$ ,  $Fe(OH)_4^-$ ,  $SiO(OH)_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ , or  $SO_4^{2-}$ ; Cement shorthand notation is used: A =  $Al_2O_3$ ; C = CaO; F =  $Fe_2O_3$ ; H =  $H_2O$ ; M = MgO; S =  $SiO_2$ ; c =  $CO_2$ ; s =  $SO_2$ ;

<sup>\*</sup> precipitates very slowly at 20 °C, generally not included in calculations; <sup>m</sup> tentative values; <sup>l</sup> typing error in [17], recalculated from  $G_f^\circ$  and S from [17]. <sup>v</sup> recalculated from  $\Delta G_f^\circ$  of -20500 J/mol [19]. <sup>y</sup> recalculated from  $\Delta G_f^\circ$  values; <sup>b, f, g</sup> non-ideal solid solutions. For details see [1], [2], [8], [12]. <sup>a,c,d,e,h,i</sup> ideal solid solutions c.f. [11] [14] [18]. <sup>k</sup>: calculated from density data from Corazza, E., Sabelli, C. (1967) Zeitschrift für Kristallographie 124, 398-408. <sup>l</sup>: Boysen, H., Lerch, M., Stys, A., Senyshyn, A. (2007), Acta Cryst. B63, 675-682. <sup>m</sup>: Hörkner W., Müller-Buschbaum H.K. (1976) J Inorganic Nuclear Chemistry, 38(5), 983-984. <sup>n</sup>: Goodwin, D.W., Lindop, A.J. (1970) Acta Cryst. B26, 1230-1235.

## References

- [1] Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1), 1-18.
- [2] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$ . *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379-1410.
- [3] Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., Kretzschmar R. (2008) Solubility of Fe-ettringite ( $Ca_6[Fe(OH)_6](SO_4)_2 \cdot 26H_2O$ ). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(1), 1-18.
- [4] Lothenbach, B. and F. Winnefeld (2006), Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 36, 209-226.
- [5] V.I. Babushkin, G.M. Matveyev, O.P. Mchedlov-Petrosyan, Thermodynamics of Silicates, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [6] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland, 2002.
- [7] T. Thoenen, D. Kulik, Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code, PSI, Villigen; available at <http://es.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf>, 2003.
- [7a] Thoenen, T., The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07: Compilation of updated and new data with respect to the Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, PSI, Villigen; TM-44-12-06
- [8] G. Möschner, B. Lothenbach, A. Ulrich, R. Figi, R. Kretzschmar (2009) Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ( $Ca_6[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6](SO_4)_2 \cdot 26H_2O$ ). *Cem Concr Res* 39(8), 482-489.
- [9] T. Matschei, F. Glasser (2014) A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. *Materials and Structures*, in press.
- [10] B. Lothenbach, L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld (2012) Stability in the system  $CaO-Al_2O_3-H_2O$ . *Cem Concr Res* 42 (12), 1621-1634.
- [11] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, B. G. Renaudin, G. Wichser, A. Kulik, D. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet  $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$ . *Cem Concr Res*, 59, 98-111.
- [12] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, E. Wieland, Stability of monosulfate in the presence of iron, *J Am Ceram Soc*, 95 (2012) 3305-3316.
- [13] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Renaudin, A. Mesbah, Y. Filinchuk, A. Wichser, E. Wieland, Iron in carbonate containing AFm phases, *Cem Concr Res*, 41 (2011) 311-323.
- [14] D.A. Kulik, Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, *Cem Concr Res*, 41 (2011) 477-495.
- [15] M. Balonis, The influence of inorganic chemical accelerators and corrosion inhibitors on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, PhD thesis University of Aberdeen (2010) 294 pp.
- [16] M. Balonis, F. Glasser, The density of cement phases, *Cem Concr Res*, 39 (2009) 733-739.
- [17] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Glasser, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, *Cem Concr Res*, 40 (2010) 1009-1022.
- [18] K. Rozov, U. Berner, D.A. Kulik, L.W. Diamond, Solubility and thermodynamic properties of carbonate-bearing hydrotalcite-pyroaurite solid solutions with a 3:1 Mg/(Al+Fe) mole ratio, *Clays and Clay Minerals* 59 (2011), 215-232.
- [19] D. Garvin, V.B. Parker, H.J. White, CODATA Thermodynamic Tables. Selections for Some Compounds of Calcium and Related Mixtures: A Prototype Set of Tables, Springer Verlag, Berlin, 1987.

## Equations

Mineral	Dissolution reactions used to calculate solubility products $\log K_{00}$
ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
tricarboaluminate	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Fe-ettringite	$\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
thaumasite	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + 13\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{AH}_6$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
$\text{C}_3\text{AS}_{0.41}\text{H}_{5.18}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.41}(\text{OH})_{10.38} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.41\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.59\text{OH}^- - 1.23\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{AS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.84} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.84\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{FH}_6$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
$\text{C}_3\text{FS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.84} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.84\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_3\text{FS}_{1.34}\text{H}_{3.32}$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.34}(\text{OH})_{8.64} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 1.34\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2.66\text{OH}^- - 4.02\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{AH}_{19}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- + 2.5\text{H}_2\text{O}$
monosulfoaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
monocarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
hemicarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 5.5\text{H}_2\text{O}$
stratigite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Friedel's salt	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
Kuzel's salt	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Cl}^- + 0.5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_4\text{FH}_{13}$	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Fe-monosulfate	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Fe-monocarbonate	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Fe-hemicarbonate	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 3.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{CAH}_{10}$	$\text{CaAl}_2(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{M}_4\text{AH}_{10}$	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
$1/2\text{M}_6\text{A}^-\text{C}^-\text{H}_{13}$	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 2.5\text{H}_2\text{O}$
$1/2\text{M}_6\text{F}^-\text{C}^-\text{H}_{13}$	$\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 2.5\text{H}_2\text{O}$
Cs (anhydrite)	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
CsH <sub>2</sub> (gypsum)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\beta\text{-CsH}_{0.5}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$
syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{mic}}$	$\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{mic}} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^-$
$\text{FeOOH}_{\text{mic}}$	$\text{FeOOH}_{\text{mic}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^-$
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
$\text{SiO}_{2,\text{am}}$	$\text{SiO}_{2,\text{am}} \rightarrow \text{SiO}(\text{OH})_3^- - 1\text{OH}^- - 1\text{H}_2\text{O}$
<b>C-S-H quaternary solid solution</b>	
$\text{C}_{2/3}\text{SH}_{1.5}(\text{TobH})$	$(\text{CaO})_{0.87}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5} \rightarrow 2/3\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 1/3\text{OH}^- - 1/6\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{6/8}\text{S}_{2/3}\text{H}_{1.83}(\text{TobD})$	$(\text{CaO})_{0.83}(\text{SiO}_2)_{0.87}(\text{H}_2\text{O})_{1.83} \rightarrow 6/8\text{Ca}^{2+} + 2/3\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 1/3\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{4/3}\text{SH}_{2.17}(\text{JenH})$	$(\text{CaO})_{1.33}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{2.17} \rightarrow 4/3\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 6/3\text{OH}^- - 1/3\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{1.5}\text{S}_{0.87}\text{H}_{2.6}(\text{JenD})$	$(\text{CaO})_{1.5}(\text{SiO}_2)_{0.87}(\text{H}_2\text{O})_{2.6} \rightarrow 3/2\text{Ca}^{2+} + 2/3\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 7/3\text{OH}^- + 1/3\text{H}_2\text{O}$

## Changes in Cemdata14.01 (compared to Cemdata07)

- Addition of data for  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  [10],  $\text{FeOOH}_{\text{mic}}$ ,  $\text{C}_3\text{AS}_{0.41}\text{H}_{5.18}$ ,  $\text{C}_3\text{AS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$ ,  $\text{C}_3\text{FS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$ ,  $\text{C}_3\text{FS}_{1.34}\text{H}_{3.32}$  [11], Friedel's salt, Kuzel's salt [15-17],  $\text{CO}_3$ -hydrotalcite, pyroaurite [18], hemihydrate [19],  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA, and  $\text{CA}_2$  [5].
- Updated data for  $\text{AH}_{3,\text{mic}}$ ,  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  [10], Fe-monosulfate [12], Fe-monocarbonate, Fe-hemicarbonate [13],  $\text{C}_3\text{FH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{FH}_{13}$  [11], and thaumasite [9].
- Removal of  $\text{AH}_{3,\text{am}}$  [10],  $\text{C}_2\text{FH}_6$ ,  $\text{C}_2\text{FSH}_6$  [14] and Fe-hydrotalcite (inconsistent with Rozov [18]).
- Changes in water content:  $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$  [10],  $\text{C}_4\text{FC}_{0.5}\text{H}_{10}$  [13].
- Use of the quaternary C-S-H model from [16] instead of the "tobemorit-jennite" model used in cemdata07.
- Rescaling within GEMS for all Al-Fe solid solution to 1Al:1Fe



## Annexe 2 Densité et Masse molaire des espèces

*Tableau Annexe 1 : Densité et Masse molaire des espèces*

Espèces	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	M [g/mol]	Références
CA	2,98	158	<i>(Ukrainczyk, 2014)</i>
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	2,85	1386	<i>(Ukrainczyk, 2014)</i>
CAH <sub>10</sub>	1,72	338	<i>(Scrivener &amp; Capmas, 1998)</i>
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	1,95	358	<i>(Scrivener &amp; Capmas, 1998)</i>
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	2,04	560	<i>(Scrivener &amp; Capmas, 1998)</i>
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	2,52	378	<i>(Scrivener &amp; Capmas, 1998)</i>
AH <sub>3</sub>	2,40	156	<i>(Scrivener &amp; Capmas, 1998)</i>
C $\bar{S}$ H <sub>0.5</sub>	2,74	145	<i>(Scrivener &amp; Capmas, 1998)</i>
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	2,32	172	<i>(Bentz, Coveney, Garboczi, Kleyn, &amp; Stutzman, 1994)</i>
C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	1,75	1254	<i>(Bentz et al., 1994)</i>
C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	1,99	622	<i>(Bentz et al., 1994)</i>

### Annexe 3 Valeurs de $k$ et $K_{sp}$

Le tableau suivant nous donne la valeur de  $k$  et  $K_{sp}$  utilisée dans notre étude pour chaque réaction

*Tableau Annexe 2 : Valeur de  $k$  et  $K_{sp}$*

Espèces	$k$	$K_{sp}$
$C_{12}A_7$	$5,187 \times 10^{-8}$	$10^{-6,05}$
$CA$	$1,563 \times 10^{-8}$	$10^{-4,58}$
$CA_2$	$1,25 \times 10^{-10}$	$10^{-1,74}$
$C\bar{S}$	$7,93 \times 10^{-9}$	$10^{-4,36}$
$C\bar{S}H_{0.5}$	$2,71 \times 10^{-6}$	$10^{-3,39}$
$C\bar{S}H_2$	$1,94 \times 10^{-7}$	$10^{-4,25}$
$C_2AH_8$	$1,00 \times 10^{-8}$	$10^{-13,70}$
$CAH_{10}$	$5,05 \times 10^{-8}$	$10^{-7,49}$
$C_3AH_6$	$5,00 \times 10^{-9}$	$10^{-20,50}$
$AFt$	$1,20 \times 10^{-8}$	$10^{-44,39}$
$AFm$	$9,78 \times 10^{-8}$	$10^{-29,53}$
$AH_3$	$1,10 \times 10^{-7}$	$10^{-30,74}$
$H_2O$	$1,00 \times 10^{-4}$	$10^{-14}$

## Annexe 4 Modèle de la distribution poreuse dans Matlab

```

function [S,h,pc,rp]=modistri(phi1,phi2,phiini,T)
format long;
% le rayon de pore est en nanomètre
fac = [-0.9 :0.01 :6];
rp = 10.^fac;
q = size(rp,2);
pc = (2.e3*0.073) ./rp;% en MPa
T = 293.15; % en Kelvin
h = exp(-0.018*pc/(0.001*8.3144*T));% Loi de Kelvin avec pg=patm
%
roh10 = 6. ;% en nm
sigh10 = 0.4 ;
roh20 = 300. ;% en nm
sigh20 = 0.7 ;
roh30 = 1000. ;% en nm
sigh30 = 0.2 ;
%
amplh10 = 1e-17;
amplh20 = phiini*0.5;
amplh30 = phiini*0.5;
%
dvh10 = gauss(rp,amplh10,sigh10,roh10);
dvh20 = gauss(rp,amplh20,sigh20,roh20);
dvh30 = gauss(rp,amplh30,sigh30,roh30);
%
dphi = phiini - phi2 ;
Vep = 0.;
%%recherche de ep tel que dphi = Vep
m = 1;
m1 = 300;
rp1 = rp(m1);% rayon minimum de précipitation
rp2 = rp(q);
dVe23 = (dvh20 + dvh30);
ep2 = 0.;
while and(dphi > Vep,m<=(q-1))
%
ep2 = rp(m);
ep = ep2 * (rp - rp1)/(rp2-rp1);
A = zeros(1,q);
dVe24 = (dVe23) .* (1 - (1 - (ep ./ rp)).^2);
%
for i= m1 :(q-1);
A(i+1) = ((dVe24(i+1)+dVe24(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) + A(i);
end;
Vep = A(q) ;
m = m + 1.;
end;
%%répartition de phi2 sur dvh2 et dvh3 et calcul de A1
A1 = zeros(1,q);
A2 = zeros(1,q);
A3 = zeros(1,q);

ep = ep2 * (rp - rp1)/(rp2-rp1);
fonc = (1 - ep ./ rp).^2;
dVe1 = (dvh10) ;
dVe2 = (dvh20) .* fonc;

```

## Annexes

---

```
dVe3 = (dvh30) .* fonc;
for i= 1 :(m1-1);
A1(i+1) = ((dvh10(i+1)+dvh10(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) +
A1(i);
A2(i+1) = ((dvh20(i+1)+dvh20(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) +
A2(i);
A3(i+1) = ((dvh30(i+1)+dvh30(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) +
A3(i);
end;
for i= (m1) :(q-1);
A1(i+1) = ((dvh10(i+1)+dvh10(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) +
A1(i);
A2(i+1) = ((dVe2(i+1)+dVe2(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) + A2(i);
A3(i+1) = ((dVe3(i+1)+dVe3(i))/2. * (log10(rp(i+1))-log10(rp(i)))) + A3(i);
end;
%%Calcul degré saturation sans eau adsorbée
for j=1 :q;
S(j) = (A1(j)+A2(j)+A3(j)) / (A1(q)+A2(q)+A3(q));
end;
return;
```

## Annexe 5 Calcul de l'enthalpie des réactions

Pour chaque réaction chimique, l'enthalpie de réaction est calculée à partir de l'enthalpie de formation des réactants et des produits comme suit (*Hummel et al., 2002*) :

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H(\text{produits}) - \sum \Delta_f H(\text{réactants}) \quad (190)$$

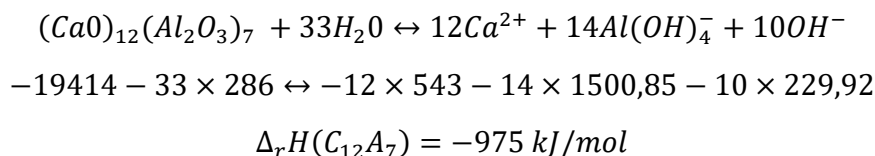
$\Delta_f H$  [kJ/mol] est l'enthalpie molaire de formation de chaque phase (réactifs, hydrates, ions) à la température de référence de 25 °C et à la pression de référence de 0,1 MPa (1 bar). Elles sont regroupées dans le tableau suivant pour les principaux solides et ions de notre étude :

*Tableau Annexe 3 : Enthalpie molaire de formation des phases*

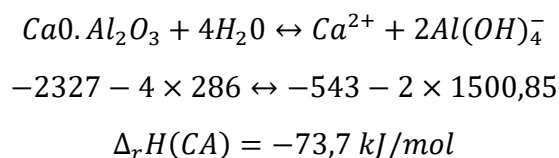
Espèces (Anhydres, hydrates, ions)	$\Delta_f H$ [kJ/mol]	Références
Ca <sup>2+</sup>	-543,07	( <i>Matschei et al., 2007</i> )
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1500,845	( <i>Hummel et al., 2002</i> )
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-909,70	( <i>Matschei et al., 2007</i> )
OH <sup>-</sup>	-229,924	( <i>Hummel et al., 2002</i> )
H <sup>+</sup>	0,0	( <i>Hummel et al., 2002</i> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-285,97	Calculé
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	-19414	( <i>Babushkin, Matveev, &amp; Mchedlov-Petrosian, 1985</i> )
CA	-2327	( <i>Babushkin et al., 1985</i> )
C $\bar{S}$ H <sub>0,5</sub>	-1575,3	( <i>Garvin, Parker, &amp; White Jr, 1987</i> )
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	-2023	( <i>Matschei et al., 2007</i> )
AFt	-17535	( <i>Matschei et al., 2007</i> )
AFm	-8750	( <i>Matschei et al., 2007</i> )
AH <sub>3</sub>	-1289	( <i>Matschei et al., 2007</i> )
H	-286	( <i>Matschei et al., 2007</i> )

Il faut noter que la somme dans l'équation (190) tient compte des coefficients stœchiométriques. L'enthalpie de réaction de chaque réaction est calculée comme suit :

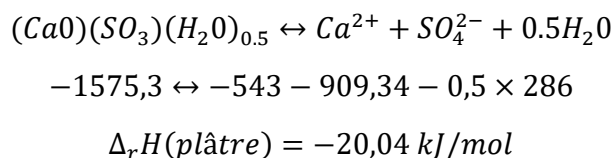
La dissolution de la mayénite  $C_{12}A_7$  :



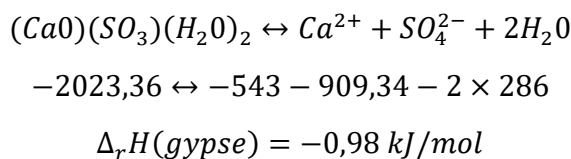
La dissolution du monocalcium aluminate CA:



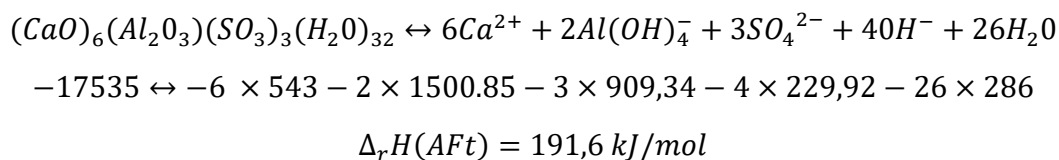
La dissolution du plâtre  $C\bar{S}H_{0,5}$  :



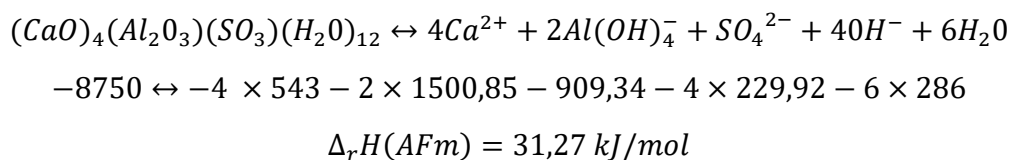
La dissolution du gypse  $C\bar{S}H_2$  :



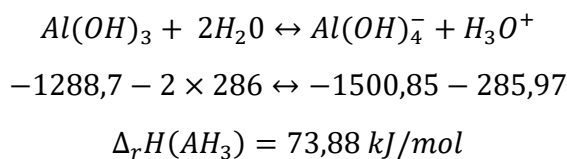
La dissolution de l'ettringite AFt:



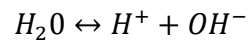
La dissolution du monosulfualuminate de calcium AFm:



La dissolution de la gibbsite  $AH_3$  :



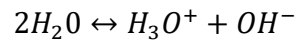
La dissolution de l'eau :



$$-286 \leftrightarrow 0,0 - 229,92$$

$$\Delta_r H(H_2O) = 55,906 \text{ kJ/mol}$$

L'enthalpie de formation de  $H_3O^+$  est calculée à partir de la dissolution de l'eau :



$$\Delta_f H(H_3O^+) = \Delta_r H(H_2O) + 2\Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(OH^-)$$

$$\Delta_f H(H_3O^+) = -286 \text{ kJ/mol}$$

## Annexe 6 Changement de variable dans COMSOL

Pour éviter des problèmes numériques pendant les simulations numériques à l'aide de COMSOL Multiphysics, on effectue un changement de variable pour les concentrations des phases (réactifs, hydrates, ions) ainsi pour le degré de saturation.

La concentration des phases est définie comme suit :

$$n_i = \exp(y_i) * coefC \quad (191)$$

Avec  $coefC = 1$  [mol/m<sup>3</sup> de matériaux],  $y_i$  est le variable correspondant à phase  $i$

L'équation de la diffusion des ions dans la partir :

$$\frac{1}{\phi S_l} \frac{dn_i}{dt} + \text{div} \left( -\frac{D_{ions}}{\phi S_l} \mathbf{grad} n_i + \frac{D_{ions} n_i}{\phi S_l^2} \mathbf{grad} S_l + \frac{D_{ions} n_i}{S_l \phi^2} \mathbf{grad} \phi \right) = \frac{n_i}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{n_i}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{\phi S_l} \quad (192)$$

Le changement de variable nous permet d'écrire :

$$\frac{dn_i}{dt} = \exp(y_i) * coefC * \frac{dy_i}{dt} \quad (193)$$

$$\mathbf{grad} n_i = \exp(y_i) * coefC * \mathbf{grad} y_i \quad (194)$$

L'équation à implémenter dans COMSOL est finalement :

$$\frac{1}{\phi S_l} \exp(y_i) \frac{dy_i}{dt} + \text{div} \left( -\frac{D_{ions}}{\phi S_l} \exp(y_i) \mathbf{grad} y_i + \frac{D_{ions} \exp(y_i)}{\phi S_l^2} \mathbf{grad} S_l + \frac{D_{ions} \exp(y_i)}{S_l \phi^2} \mathbf{grad} \phi \right) = \frac{\exp(y_i)}{\phi S_l^2} \frac{dS_l}{dt} + \frac{\exp(y_i)}{S_l \phi^2} \frac{d\phi}{dt} + \frac{\sum_j v_j R_j}{coefC \phi S_l} \quad (195)$$





## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : NGUYEN

DATE de SOUTENANCE : 21/12/2018

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Hai Trung

TITRE :

Transfert hydrique dans le milieu poreux réactif : Application à l'étude de séchage d'une pâte pure ettringitique au jeune âge

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2018LYSE1124

Ecole doctorale : MEGA (Mécanique, Énergétique, Génie Civil et Acoustique)

Spécialité : Génie Civil

RESUME :

Les chapes autonivelantes sont souvent composées de ciment alumineux et de sulfate de calcium pour assurer une prise rapide. Le ciment alumineux est généralement à base de monocalcium aluminate (CA). Récemment, un nouveau ciment alumineux riche en mayénite a été conçu pour optimiser l'application des chapes par l'augmentation de la quantité d'ettringite formée. Le développement de l'hydratation au jeune âge de ce type de produit est pourtant très peu connu. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'interaction entre l'hydratation au jeune âge et le séchage naturel à travers un modèle de couplage. Ce modèle est appliqué à l'étude d'une pâte pure ettringitique composée de ciment riche en mayénite et de plâtre alpha.

Tout d'abord, un modèle cinétique d'hydratation, initialement développé en système dilué, a été proposé pour étudier l'hydratation d'une pâte pure ettringitique en condition endogène. Il permet de décrire l'évolution en fonction du temps de la porosité totale, de la teneur en eau, des quantités de phases. Un modèle de distribution poreuse a été ainsi proposé. Ce modèle permet d'obtenir la courbe de pression capillaire au jeune âge nécessaire pour la modélisation des transferts hydriques.

Ensuite, une modélisation complète des transferts hydriques a été présentée. Elle a montré que l'hypothèse d'une pression de gaz constante conduit à une surestimation de perte de masse pour des matériaux à faible perméabilité. Pourtant, pour le cas des ciments alumineux, cette hypothèse peut être retenue pour simplifier le couplage avec le modèle cinétique d'hydratation.

Enfin, une modélisation des couplages entre l'hydratation et la dessiccation a été développée. L'originalité de ce modèle porte sur l'intégration de la courbe isotherme issue du modèle de distribution poreuse dans la modélisation des transferts hydriques via une fonction Matlab. Le modèle a été capable de reproduire la cinétique de perte de masse d'un échantillon de pâte pure ettringitique réactive soumis au séchage précoce. L'influence de la prise en compte de température a été mise en évidence. De plus, le modèle a prévu un arrêt précoce de l'hydratation à la surface soumise au séchage après 10 heures d'hydratation. L'effet de la dessiccation atteint une profondeur de 5 mm sur un échantillon de 3 cm d'épaisseur.

MOTS-CLÉS : Ciment alumineux, chape autonivelante, pâte pure ettringitique, jeune âge, hydratation, séchage, modélisation, couplage hydratation - séchage

Laboratoire (s) de recherche : GEOMAS (Géomécanique, Matériaux, Structure) EA 7495 – INSA Lyon

Directeur de thèse: M. Jean-François GEORGIN

Président de jury :

Composition du jury :

LOUKILI Ahmed, BENBOUDJEMA Farid, GRANGE Stéphane, POMMAY Judith, GEORGIN Jean-François, FABBRI Antonin, PRUD'HOMME Elodie.