



HAL
open science

Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés: application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation

Harifidy Ranaivomanana

► **To cite this version:**

Harifidy Ranaivomanana. Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés: application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Toulouse, 2010. Français. NNT: . tel-04604006

HAL Id: tel-04604006

<https://hal.science/tel-04604006>

Submitted on 6 Jun 2024

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

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



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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

Présentée et soutenue par *Harifidy Ranaivomanana*

Le *17/12/2010*

Titre : *Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation*

JURY

M. Abdelkarim Aît Mokhtar
Mme Véronique Baroghel Bouny
M. Frédéric Skoczylas
M. Xavier Bourbon
Mme. Myriam Carcassès
M. Stéphane Poyet
M. Alain Sellier
M. Jérôme Verdier

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Ecole doctorale : *Mécanique Energétique Génie civil Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions*
Directeurs de thèse : *Jérôme Verdier et Alain Sellier*

Remerciements

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse. Si je devais toutes les citer ici, je pense qu'il me faudrait autant de pages qu'en comporte ce volumineux manuscrit. Aussi, qu'elles ne m'en tiennent pas rigueur si je ne mentionne que quelques noms.

Tout d'abord, je souhaite remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Jérôme Verdier et Alain Sellier. Merci à toi Jérôme de m'avoir fait bénéficier de ta solide expérience et de tes grandes qualités de chercheur. Merci de m'avoir appris toutes les ficelles du métier et de m'avoir aidé à progresser non seulement dans le domaine de la recherche mais aussi et surtout sur le plan personnel. Merci pour ta gentillesse et ta grande disponibilité à chaque fois que j'avais un « petit souci », mais aussi pour tes encouragements et ton réconfort dans les moments difficiles de la thèse. Merci à vous Alain de m'avoir fait profiter de vos larges compétences scientifiques. Vous avez en effet le don de rendre abordable, la compréhension des phénomènes aussi complexes soient-ils. Merci pour les longues heures consacrées à la modélisation et passées ensemble devant le PC. Merci également pour votre soutien constant tout au long de la thèse. J'espère sincèrement que la collaboration que nous avons eue tous les trois se poursuivra dans le futur.

Cette thèse a été effectuée au LMDC de Toulouse. Je remercie l'actuel directeur du laboratoire, Gilles Escadeillas, pour m'y avoir accueilli pendant ces 3 années.

Abdelkarim Aït Mokhtar (LEPTIAB La Rochelle) m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Véronique Baroghel Bouny (LCPC Paris) et Frédéric Skoczylas (LML) ont accepté de rapporter ce manuscrit en faisant part de leurs critiques et remarques constructives. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et de toute ma gratitude.

Je remercie vivement Xavier Bourbon (Andra) qui a suivi l'évolution de cette thèse avec un intérêt constant à travers ses nombreuses venues sur Toulouse et des différentes réunions organisées dans le cadre du GL Andra.

Myriam Carcassès (LMDC Toulouse) a porté une attention particulière à ce travail et a bien voulu participer à mon jury de thèse. Je tiens à lui témoigner toute mon estime et toute ma sympathie.

Enfin un grand merci à Stéphane Poyet (CEA) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

La vaste campagne expérimentale prévue pour cette thèse n'aurait pu être effectuée sans le concours précieux de l'ensemble du personnel technique du LMDC. Merci à Simone Julien, Maud Schiettekatte et Guillaume Lambaré du service chimie et microstructure, à Marc Bégué et Laurent Boix du service physique, à Bernard Attard, René Boujou, Frédéric Leclerc et David Dottor du service mécanique et particulièrement à Jean Claude Degeilh et Laurent Larregain de la division transfert pour toute leur aide mais aussi pour les bons moments passés ensemble. Enfin un grand merci à Fabien Frizon (CEA) pour les essais de porosimétrie au mercure.

J'adresse toute ma sympathie à l'égard de mes collègues thésards que j'ai côtoyés pendant ces 3 années. Bon courage et surtout bonne continuation à tous. Je souhaite surtout une bonne réussite à mon frère Nary, également en thèse au LMDC.

J'en profite également pour remercier toute ma famille, particulièrement mes parents qui ont fait tout leur possible pour que nous ayons mon frère et moi, une bonne éducation. Merci pour votre soutien moral et affectif, votre réconfort et vos encouragements qui nous ont permis d'oublier les milliers de kilomètres qui nous séparent. Merci également à Nivo pour son grand dévouement envers nous pendant toutes ces années, et à « Lemizo et ses frangines » d'être passés nous rendre visite sur Toulouse.

Pour finir, j'ai une pensée particulière envers celui qui a toujours été là pour moi et qui prend continuellement soin des siens.

Résumé :

La prédiction de la durée de vie des ouvrages en béton repose non seulement sur une modélisation des phénomènes de dégradation mais également sur les phénomènes de cicatrisation qui peuvent survenir. L'enjeu de l'étude consiste à comprendre et à modéliser les processus sous-jacents à la cicatrisation par carbonatation d'une fissure dans un matériau cimentaire. Le programme expérimental consiste à créer mécaniquement une fissure sur une éprouvette puis à la colmater en faisant percoler un fluide chargé en carbonates. La cicatrisation met en jeu un enchaînement d'interactions physico-chimiques qui sont les transferts hydriques (séchage ou resaturation de la zone contigue à la fissure), transport diffusif ou convectif des ions Ca^{2+} de la solution interstitielle vers les bords de la fissure et la réaction chimique entre les ions Ca^{2+} et les ions CO_3^{2-} . Le travail de thèse est focalisé sur la mise au point des divers outils indispensables à la modélisation de ces processus, ceci en termes d'expérimentation et de modélisation. La modélisation proposée s'appuie en particulier sur un modèle original de réseau poreux permettant de décrire les isothermes de sorption d'eau avec la prise en compte de l'effet d'hystérésis, les évolutions des propriétés de transfert, ainsi que les modifications de ces caractéristiques induites par les altérations chimiques.

Mots clés:

Matériaux cimentaires, distribution de taille des pores, transferts hydriques, isothermes de sorption d'eau, hystérésis, perméabilité, décalcification, carbonatation, fissuration, cicatrisation, modélisation.

Abstract :

The prediction of the concrete structures lifetime is based on a modeling of degradation phenomena but also the healing phenomena that may occur. The aim of the study is the comprehension and modeling of underlying processes related to the carbonation-healing of a crack in a cementitious material. The experimental program consists on creating a crack on a specimen and to seal it with a fluid containing carbonates. The sealing-process involves different physico-chemical interactions which are moisture transfers (drying or wetting on crack edges), convective or diffusive transport of Ca^{2+} from poral solution to the crack edges and chemical reaction between Ca^{2+} and CO_3^{2-} . The work, focused on the clarification of the different tools required to model these processes, in terms of modeling as well as experiments. The proposed modeling is based on an original pore network model able to explain water vapour sorption isotherms taking account the hysteresis effect, but also the transfer properties. The evolution of these characteristics with the chemical alteration of the cement matrix are also considered by the model .

Keywords:

Cementitious materials, pore size distribution, moisture transfers, water vapour sorption isotherms, hysteresis, permeability, decalcification, carbonation, cracking, self-healing, modeling.

Table des matières

Résumé	4
Abstract	5
Introduction générale	20
I- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	23
I.A Hydratation et structuration des matériaux cimentaires	25
I.A.1 Nomenclature dans le chimie des ciments	25
I.A.2 Composition chimique et minéralogique de la pâte de ciment	25
I.A.2.1 Composition du ciment anhydre	25
I.A.2.2 Hydratation des phases anhydres du ciment Portland.....	26
I.A.2.2.1 Hydratation des silicates.....	26
I.A.2.2.2 Hydratation des aluminates (C_3A et C_4AF).....	30
I.A.2.3 Caractéristiques physiques des hydrates.....	32
I.A.2.4 Réactivité des autres constituants du béton.....	32
I.A.2.4.1 Ajouts pouzzolaniques.....	32
I.A.2.4.2 Ajouts potentiellement hydrauliques	32
I.A.3 Le degré d'hydratation.....	33
I.A.4 Microstructure de la pâte de ciment.....	34
I.A.4.1 Paramètres caractéristiques.....	34
I.A.4.1.1 La porosité.....	35
I.A.4.1.2 La surface spécifique.....	37
I.A.4.1.3 La distribution de taille des pores.....	38
I.A.4.1.4 Autres paramètres.....	41
I.B Le phénomène d'autocicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires.....	42
I.B.1 Identification des phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation par carbonatation	42
I.B.2 Les différents phénomènes gouvernant le processus de cicatrisation.....	44
I.B.2.1 Les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires	44
I.B.2.1.1 L'eau dans la pâte de ciment	44
I.B.2.1.2 Mécanismes de l'adsorption	45
I.B.2.1.3 Mécanismes de la désorption.....	51
I.B.2.1.4 Description des modes de transfert de l'humidité	52
I.B.2.1.4.1 La perméation	52

I.B.2.1.4.2	La diffusion.....	55
I.B.2.1.5	Les isothermes de sorption/désorption d'eau	56
I.B.2.1.5.1	Origines de l'hystérésis.....	57
I.B.2.1.5.2	Modélisation des isothermes de sorption/désorption d'eau à partir de modèles physiques de réseau poreux.....	60
I.B.2.1.6	Modélisation des transferts hydriques	62
I.B.2.1.6.1	Hypothèses de base.....	62
I.B.2.1.6.2	Equations constitutives du modèle.....	63
I.B.2.1.6.3	Equation de transport de l'eau liquide	64
I.B.2.1.6.4	Equation de transport des constituants gazeux	64
I.B.2.1.6.5	Identification des paramètres de séchage.....	66
I.B.2.1.6.6	Influence de la pression de gaz sur le séchage.....	68
I.B.2.1.6.7	Conditions aux limites	71
I.B.2.1.7	Conclusions	72
I.B.2.2	La décalcification des matériaux cimentaires	74
I.B.2.2.1	Description du processus de lixiviation des matériaux cimentaires	74
I.B.2.2.2	Facteurs influents.....	76
I.B.2.2.2.1	Composition de la solution agressive	76
I.B.2.2.3	Composition du matériau.....	77
I.B.2.2.3.1	Nature du liant	77
I.B.2.2.3.2	Présence des granulats	78
I.B.2.2.4	Evolution de la microstructure	79
I.B.2.2.5	Evolution des propriétés de transfert	80
I.B.2.2.5.1	Evolution de la perméabilité au gaz.....	80
I.B.2.2.5.2	Evolution de la perméabilité au liquide	80
I.B.2.2.5.3	Evolution de la diffusivité.....	80
I.B.2.2.6	Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires	81
I.B.2.3	La carbonatation des matériaux cimentaires.....	86
I.B.2.3.1	Mécanisme général	86
I.B.2.3.2	Facteurs influents.....	88
I.B.2.3.2.1	Influence des paramètres relatifs au matériau.....	88
I.B.2.3.2.2	Influence des conditions d'exposition	89
I.B.2.3.2.2.1	Influence de l'humidité relative.....	89
I.B.2.3.2.2.2	Effet de la température	90
I.B.2.3.2.2.3	Effet du taux de CO ₂	90
I.B.2.3.3	Effets de la carbonatation sur l'évolution de la microstructure.....	90

I.B.2.3.4	Effets de la carbonatation sur les propriétés de transfert	93
I.B.2.3.4.1	Effet sur la perméabilité au gaz	93
I.B.2.3.4.2	Effet sur la perméabilité au liquide	93
I.B.2.3.4.3	Effet sur les propriétés de diffusion	94
I.B.2.3.4.4	Effet sur les isothermes de sorption d'eau	94
I.B.2.3.5	Modélisation du processus de carbonatation	95
I.B.2.3.5.1	Modèles analytiques de carbonatation	95
I.B.2.3.5.2	Modèles numériques de carbonatation.....	99
I.B.2.3.6	Conclusions	101
I.B.3	Mise en évidence expérimentale du phénomène de cicatrisation par des essais de perméabilité sur matériaux fissurés	103
I.B.3.1	Prédiction du débit de fuite dans le cas d'un essai de perméabilité au liquide	103
I.B.3.2	Prédiction du débit de fuite dans le cas d'un essai de perméabilité au gaz.....	105
I.B.3.3	Conclusions de la synthèse bibliographique	108
II-	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	110
II.A	Présentation des matériaux utilisés	111
II.A.1	Nature des matériaux d'étude	111
II.A.2	Compositions	112
II.A.3	Procédures de coulage et mode de conservation.....	113
II.A.3.1	Cas de la pâte	113
II.A.3.2	Cas du béton.....	114
II.A.4	Caractérisation des matériaux	115
II.A.4.1	Matériaux à l'état frais	115
II.A.4.1.1	Affaissement au cône d'Abrams.....	115
II.A.4.1.2	Mesure de la masse volumique apparente	115
II.A.4.1.3	Mesure de la teneur en air occlus	116
II.A.4.2	Matériaux à l'état durci	116
II.A.4.2.1	Caractéristiques mécaniques.....	116
II.A.4.2.1.1	Résistance en compression uniaxiale.....	116
II.A.4.2.2	Caractéristiques physiques	117
II.A.4.2.2.1	Porosité accessible à l'eau	117
II.A.4.2.2.2	Perméabilité au liquide	118
II.A.4.2.2.3	Perméabilité au gaz.....	119
II.A.4.2.2.4	Porosimétrie au mercure	120
II.A.4.2.2.5	Analyse thermogravimétrique.....	121

II.A.4.2.2.6	Diffraction de rayons X	122
II.B	Essais relatifs aux différents phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation .	123
II.B.1	Cas des transferts hydriques : les isothermes de sorption/désorption d'eau	123
II.B.2	Cas de la décalcification	129
II.B.3	Cas de la carbonatation : essais de carbonatation accélérée	130
II.B.4	Processus de cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires : essais de percolation sur éprouvettes fissurées.....	133
II.B.4.1	Création de la fissure et mesure de son ouverture	133
II.B.4.2	Description du banc expérimental pour les essais de percolation à travers les éprouvettes fissurées	137
III-	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	143
III.A	Essais de caractérisation des matériaux d'étude.....	144
III.A.1	Matériaux à l'état frais	144
III.A.2	Matériaux à l'état durci	145
III.A.3	Caractéristiques mécaniques	145
III.A.3.1.1	Résistance en compression uniaxiale	145
III.A.3.2	Caractéristiques physiques.....	146
III.A.3.2.1	Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente sèche	146
III.A.3.2.2	Perméabilité au liquide	149
III.A.3.2.3	Perméabilité au gaz.....	150
III.A.3.2.4	Porosimétrie au mercure.....	151
III.B	Essais relatifs aux différents phénomènes mis en jeu dans la matrice cimentaire	155
III.B.1	Cas des transferts hydriques : les isothermes de sorption et de désorption d'eau	155
III.B.1.1	Isothermes à 20°C.....	156
III.B.1.1.1	Résultats sur bétons	156
III.B.1.1.1.1	Interprétation des courbes de suivi de masse.....	156
III.B.1.1.1.2	Interprétation des résultats obtenus.....	159
III.B.1.1.2	Résultats sur pâte	167
III.B.1.2	Isothermes à 50°C	169
III.B.1.3	Isothermes à 80°C.....	175
III.B.2	Cas de la décalcification : essais de lixiviation en eau déminéralisée à pH constant	180
III.B.2.1	Evolution de la profondeur lixiviée et des quantités d'espèces lixiviées	180
III.B.2.2	Evolutions de la microstructure et des propriétés de transfert sur la pâte de ciment lixiviée	182

III.B.2.2.1	Porosité accessible à l'eau et masse volumique sèche.....	182
III.B.2.2.2	Porosimétrie au mercure.....	185
III.B.2.2.3	Isotherme de sorption d'eau	187
III.B.3	Cas de la carbonatation.....	189
III.B.3.1	Evolutions du processus de carbonatation	189
III.B.3.1.1	Résultats sur bétons (AFPC-AFREM)	189
III.B.3.1.2	Résultats sur pâtes	195
III.B.3.2	Evolutions de la microstructure et des propriétés de transfert	197
III.B.3.2.1	Porosité accessible et masse volumique apparente.....	197
III.B.3.2.2	Porosimétrie au mercure.....	201
III.B.3.2.3	Perméabilité à l'éthanol.....	204
III.B.3.2.4	Perméabilité au gaz.....	205
III.B.3.2.5	Isothermes de sorption d'eau.....	206
III.B.4	Processus de cicatrisation d'une fissure dans les matériaux cimentaires : essais de percolation sur éprouvettes fissurées.....	213
III.B.4.1	Percolation au liquide (solution chargée en carbonates).....	213
III.B.4.1.1	Evaluation du potentiel de cicatrisation en fonction des paramètres expérimentaux	213
III.B.4.2	Caractérisation du processus de cicatrisation.....	222
III.B.4.2.1	Mise en évidence de la précipitation de la calcite sur les surfaces de fissure.....	222
III.B.4.2.1.1	Mise en évidence de la décalcification lors du processus de cicatrisation.....	227
III.B.4.2.1.2	Analyse des dosages du percolat.....	229
III.B.4.3	Percolation au gaz	232
III.B.4.4	Conclusions.....	233
IV-	MODELISATION	236
IV.A	Présentation du modèle physique de réseau poreux pour la prédiction des cycles hystériques dans un matériau cimentaire	238
IV.A.1	Construction du modèle	238
IV.A.1.1	Distribution idéalisée de la taille des pores	238
IV.A.1.2	Gestion de l'hystérésis.....	240
IV.A.1.2.1	Connectivité des pores.....	240
IV.A.1.2.2	Adsorption capillaire et condensation	242
IV.A.1.2.3	Hystérésis	244
IV.A.1.2.4	Mise en œuvre numérique	245
IV.A.1.3	Calage du modèle	245

IV.A.1.3.1	Calage des modes poreux associés aux pores des C-S-H et aux petits capillaires	245
IV.A.1.3.1.1	Cas d'un matériau à base de CEMI.....	245
IV.A.1.3.1.2	Cas d'un matériau à base de ciment composé.....	246
IV.A.1.3.2	Calage du mode associé aux gros capillaires.....	247
IV.A.1.3.3	Calage du rayon critique.....	248
IV.A.2	Validations du modèle.....	248
IV.A.2.1	Commentaires.....	257
IV.A.2.2	Etude de sensibilité des paramètres.....	258
IV.A.2.2.1	Valeurs centrales des modes r_{C-S-H} , r_{moyen} et r_{large}	258
IV.A.2.2.2	Valeur de l'amplitude δ	260
IV.A.2.2.3	Valeur du rayon critique r_{cr}	262
IV.A.2.2.4	Effet du nombre de discrétisations de la distribution de taille des pores.....	263
IV.A.3	Extensions du modèle.....	264
IV.A.3.1	Modélisation des isothermes en température.....	264
IV.A.3.1.1	Limites des équations précédentes.....	264
IV.A.3.2	Modifications proposées au niveau du modèle pour la prédiction des isothermes en température	267
IV.A.3.2.1	Réévaluation du troisième mode poreux.....	268
IV.A.3.2.2	Amélioration de la connectivité au niveau des pores capillaires.....	268
IV.A.3.2.3	Diminution plus significative du nombre de couches d'eau adsorbée.....	269
IV.A.4	Modélisation des isothermes sur matériaux lixiviés.....	272
IV.A.4.1	Rappel des résultats expérimentaux.....	272
IV.A.4.2	Modifications proposées au niveau du modèle.....	272
IV.A.5	Modélisation des isothermes sur matériaux carbonatés.....	279
IV.A.5.1	Rappel des résultats expérimentaux.....	279
IV.A.5.2	Modifications proposées au niveau du modèle.....	279
IV.A.6	Prédiction des perméabilités relatives au liquide et au gaz.....	285
IV.A.7	Estimation des surfaces spécifiques.....	291
IV.B	Validations des modèles élémentaires se rapportant aux interactions physico-chimiques mis en jeu dans le processus de cicatrisation.....	292
IV.B.1	Modèle de séchage.....	292
IV.B.1.1	Equations du séchage.....	292
IV.B.1.2	Conditions initiales et aux limites.....	296
IV.B.1.3	Résolution.....	297
IV.B.1.4	Commentaires.....	298

IV.B.2 Modèle de décalcification en milieu saturé	300
IV.B.2.1 Equation de la décalcification.....	300
IV.B.2.2 Conditions initiales et aux limites.....	304
IV.B.2.3 Résolution	304
IV.B.2.4 Commentaires	306
IV.C Conclusions de la partie modélisation	308
Conclusions et perspectives	311
Références bibliographiques	316
Table des illustrations	332
Annexes.....	345

Liste des symboles

Lettres latines :

a : paramètre de calage (modèle de [Xi et *al.*, 1994b])

a_p : aire de la section d'un pore

A : coefficient de proportionnalité entre la profondeur carbonatée et la racine carrée du temps

A_c : aire de la section d'une éprouvette sur laquelle est appliquée l'effort de compression

a_i ($i=1$ à 5) : paramètres de calage (modèle de [Gérard et *al.*, 2002])

a_v : paramètre de calage (modèle de [Van Genuchten, 1980])

A_w : paramètre de calage (modèle de [Waller, 1999])

A_m : paramètre de calage (modèle de [Mensi et *al.*, 1988])

A_p : coefficient d'aplatissement caractérisant les pores oblongues

A_s : surface développée de la paroi des pores

b : paramètre de calage (modèle de [Xi et *al.*, 1994b]) ou longueur d'une fissure

B_m : paramètre de calage (modèle de [Mensi et *al.*, 1988])

c : paramètre de calage ([Xi et *al.*, 1994b]) ou concentration massique

C_a : concentration en air sec de la phase gazeuse dans le matériau

C_v : concentration en vapeur d'eau de la phase gazeuse dans le matériau

C : masse initiale de ciment anhydre prévue dans la formulation du matériau ou constante BET

$C2'$: nombre de calcium dans les C-S-H

d : profondeur d'une fissure

D : diffusivité ou diamètre maximal des granulats

D_w : paramètre de calage (modèle de [Waller, 1999])

D_{CO_2} : coefficient de diffusion du CO_2 dans le matériau carbonaté

$D_{CO_2}^0$: coefficient de diffusion du CO_2 dans le matériau carbonaté pour une pression d'exposition correspondant à la pression naturelle

D_e : coefficient de diffusion des ions calcium en solution

D_{v0} : diffusivité moléculaire libre de la vapeur d'eau dans l'air

D_0 : coefficient de diffusion hors milieu poreux ou coefficient de diffusion des ions calcium (matériau sain)

D_s : coefficient de diffusion des ions calcium (matériau totalement lixivié)

D_h : diffusivité hydrique

d_c : diamètre critique de la distribution de taille des pores

E : masse d'eau prévue dans la formulation du matériau

E_1 : énergie molaire d'adsorption de la première couche d'eau adsorbée

E_l : énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat

e_a : épaisseur de la couche d'eau adsorbée

e_i : énergie interne par unité de masse de la phase i (i =liquide ou vapeur d'eau)

f : coefficient de friction

F : facteur de formation ou charge maximale correspondant à la résistance en compression

f_{cm} : résistance en compression

f_D : fonction corrigeant le coefficient de diffusion du CO_2 du fait de la diminution de la porosité associée à la carbonatation des C-S-H.

f_m : fraction volumique de mortier dans le béton

f_Q : fonction liant la quantité de C-S-H potentiellement carbonatable au taux de CO_2

g_i : potentiel massique de la phase i (i =liquide ou vapeur d'eau)

h : humidité relative

\dot{h} : vitesse de variation de l'humidité relative

h_e : humidité relative de l'ambiance extérieure

h_{ini} : humidité relative initiale au sein du matériau

h_{fin} : humidité relative finale au sein du matériau

I : gradient hydraulique

\vec{J} : flux massique

\vec{J}_v : flux massique de vapeur d'eau

k : quantité de CO_2 absorbée par le matériau par unité de masse ou coefficient de rugosité

K : perméabilité intrinsèque du milieu poreux

K_l : perméabilité au liquide du matériau

K_g : perméabilité au gaz du matériau

k_{rl} : perméabilité relative au liquide

k_{rg} : perméabilité relative au gaz

k_t : facteur corrigeant le débit à travers une fissure d'un changement de température de l'eau

l : longueur d'un pore

m : masse du matériau ou paramètre de calage (modèle de [Van Genuchten, 1980])

m_{sat}^{air} : masse saturée du matériau obtenue par pesée à l'air

m_{sat}^{hyd} : masse saturée du matériau obtenue par pesée hydrostatique

m_i : masse du constituant i (i =liquide, vapeur d'eau ou air sec) dans le matériau

m_c : masse de ciment hydraté à un instant donné

m_s : masse sèche du matériau

M_a : masse moléculaire de l'air sec

M_v : masse moléculaire de la vapeur d'eau

n : paramètre de calage (modèle de [Hyvert, 2008]) ou coefficient d'écoulement

$n_{Ca(OH)_2}^i$: quantité de portlandite potentiellement carbonatable

p_{Hg} : pression d'injection de mercure

p_a : pression partielle de l'air sec constituant la phase gazeuse du matériau

p_{atm} : pression atmosphérique

p_c : pression capillaire

p_{CO_2} : pression partielle de CO_2 à la surface du matériau

P_e : pression d'entrée du gaz en amont de l'échantillon

P_{essai} : pression d'injection

P_{int} : fonction de connectivité au réseau sec

P_{int}^* : fonction de connectivité « normalisée » au réseau sec

P_s : pression de sortie du gaz en aval de l'échantillon

P_m : valeur moyenne entre les pressions d'entrée et de sortie du gaz sur l'échantillon

p_g : pression de la phase gazeuse dans le matériau

p_l : pression de la phase liquide dans le matériau

p_v : pression partielle de la vapeur d'eau constituant la phase gazeuse du matériau

p_{vs} : pression de vapeur saturante

Q : débit volumique

q : débit à travers une fissure à un instant donné

q_g : débit gazeux à travers un pore

q_l : débit liquide à travers un pore

q_r : débit par unité de longueur d'une fissure

q_0 : débit initial à travers une fissure

Q_1 : quantité de calcium carbonatable présent dans la portlandite, l'ettringite et les aluminates

Q_2 : quantité de C-S-H potentiellement carbonatable

r : rayon d'un pore ou constante des gaz parfaits

R : constante des gaz parfaits

R_d : résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz

r_{cr} : rayon de pore critique correspondant à la transition entre les pores cylindriques et les pores oblongues

r_1, r_2 : rayons de courbure principaux du ménisque à l'interface liquide-vapeur.

r_K : rayon de Kelvin

r_m : rayon moyen du ménisque à l'interface liquide-vapeur

r_{mode} : rayon moyen d'un mode poreux

r_{C-S-H} : rayon moyen du mode poreux associé aux pores des C-S-H

r_{large} : rayon moyen du mode poreux associé aux pores larges

r_{moyen} : rayon moyen du mode poreux associé aux pores capillaires moyens

s_i : entropie par unité de masse de la phase i (i =liquide ou vapeur d'eau)

S_e : saturation résiduelle au gaz dans le matériau

S_{ink} : degré de saturation résiduelle dans les pores bouteilles d'encre

S_m : saturation liquide résiduelle dans le matériau

S_r : degré de saturation du matériau

\dot{S}_r : vitesse de variation du degré de saturation

S_s : surface spécifique du matériau

t : temps, durée d'exposition ou échéance

t_i : temps d'initiation de la carbonatation

T : température

T_0 : température de référence

\bar{V}_i : vitesse de filtration du constituant i (i =liquide, vapeur d'eau ou air sec) à travers le matériau

\vec{v}_i : vitesse d'écoulement du constituant i (i =liquide, vapeur d'eau ou air sec) dans le matériau

V_a : volume apparent du matériau

V^d : fraction volumique de C-S-H dans la pâte

V_{por}^d : fraction volumique de la portlandite dans la pâte

V^i : fraction volumique des hydrates

V_v : volume poreux du matériau

w : teneur en eau ou ouverture d'une fissure

$w_{calculée}$: ouverture de fissure théorique

$w_{réelle}$: ouverture de fissure réelle

\vec{w}_i : flux massique du constituant i (i =liquide, vapeur d'eau ou air sec)

\overline{w}_j^c : flux convectif du constituant gazeux j (j=air sec ou vapeur d'eau)

\overline{w}_j^d : flux diffusif du constituant gazeux j (j=air sec ou vapeur d'eau)

x : rapport molaire C/S des C-S-H dans une pâte de ciment ordinaire

x_c : profondeur carbonatée

z : teneur en eau liée des C-S-H

Z : masse d'addition pouzzolanique prévue dans la formulation du matériau

Lettres grecques

α : degré d'hydratation du ciment à un instant donné

α_c : degré d'hydratation du clinker

α_z : degré d'hydratation de l'addition pouzzolanique

β : coefficient empirique qui prend en compte l'effet du relargage du calcium provenant des hydrates sur les propriétés de diffusion du matériau

Γ : coefficient de Klinkenberg

δ : constrictivité du réseau poreux ou amplitude d'un mode poreux

δ_c : largeur correspondant au passage d'une teneur maximale en portlandite à une teneur nulle

ζ : coefficient de transfert à la surface du matériau

η_g : viscosité dynamique du gaz

η_l : viscosité dynamique du liquide

θ : angle de raccordement

λ : coefficient de réduction du nombre de couches d'eau adsorbée avec la température

λ_l : facteur de tortuosité de la phase liquide

λ_g : facteur de tortuosité de la phase gazeuse

$\dot{\mu}$: taux d'évaporation de la phase liquide

ξ : coefficient de réduction du débit à travers une fissure ou hauteur d'un mode poreux

ρ_i : masse volumique du constituant i (i=liquide, vapeur d'eau ou air sec)

σ : tension superficielle eau-vapeur ou conductivité du matériau

σ_0 : conductivité de la solution porale

σ_{Hg} : tension superficielle du mercure

τ : tortuosité du réseau poreux

ν : exposant des facteurs de tortuosité

ϕ : porosité volumique totale du matériau poreux

$\phi_{\text{C-S-H}}$: porosité associé au mode poreux des C-S-H

ϕ_{large} : porosité associée au mode poreux des capillaires larges

ϕ_{moyen} : porosité associée au mode poreux des capillaires moyens

INTRODUCTION GENERALE :

L'évaluation par la modélisation de la durée de vie des ouvrages en béton est nécessaire pour la conception d'ouvrages durables. Cette évaluation, pour être pertinente, doit reposer sur une modélisation fine des phénomènes de dégradation liés aux altérations physico-chimiques du matériau. Un des points faibles des divers modèles mis au point ces dernières années demeure la description des évolutions de la structure poreuse à travers uniquement la variation globale de la porosité. La non prise en compte de l'évolution de la distribution des tailles de pore et de leur connectivité ne permet pas de décrire de manière fine les évolutions des propriétés de transfert.

Notre objectif principal dans ce travail est d'aller vers une modélisation des interactions physico-chimiques dans les matériaux cimentaires en associant aux bilans de masse couplés décrivant les interactions entre les phases liquide, solide et gazeuse, une description de la distribution poreuse via un modèle physique statistique de réseau poreux. Le processus de cicatrisation par carbonatation d'une fissure d'un matériau cimentaire soumis à une resaturation ou à une désaturation servira d'illustration à notre approche. D'une part, il s'agit d'un processus particulièrement intéressant du point de vue des interactions physico-chimiques mises en jeu :

- Transferts hydriques et gazeux,
- Transports diffusifs et convectifs des espèces en solution
- Dissolution des phases hydratées de la pâte de ciment
- Précipitation des carbonates de calcium
- Evolution de la structure poreuse au voisinage de la zone contiguë à la fissure sous l'effet conjugué des phénomènes précédents ainsi que celle des propriétés de transfert.

D'autre part, il est évident que la cicatrisation d'une fissure ne peut que contribuer à améliorer la durabilité des ouvrages, les fissures étant des singularités à l'intérieur desquelles les phénomènes cités en amont sont accélérés. Pour une prédiction correcte de la durée de vie d'un ouvrage, la modélisation du processus de cicatrisation s'avère donc indispensable. Citons par exemple les alvéoles de stockage des colis de déchets radioactifs, dont le béton constitutif est susceptible de se fissurer à cause de différents facteurs T.H.C.M : thermique (réactions d'hydratation et exothermie des colis), hydrique (séchage du béton lors de la phase d'exploitation puis resaturation par le massif environnant), chimique (lixiviation et

carbonatation du matériau), mécanique (convergence des sols). Or ces facteurs n'engendrent pas que de la fissuration puisque leurs effets couplés peuvent entraîner également la cicatrification des fissures créées.

Le travail de modélisation entrepris dans cette étude comporte 2 étapes principales qui sont premièrement le perfectionnement et la validation des différents modèles élémentaires associés aux diverses interactions physico-chimiques mises en jeu et deuxièmement leur mise en œuvre couplée. La première étape représente à elle-seule un objectif respectable pour une thèse, notamment au niveau de l'élaboration du modèle physique de réseau poreux et des expériences de validation associées. En effet, il s'agit non seulement de développer une nouvelle approche qui restitue de manière réaliste toutes les caractéristiques du milieu poreux mais qui soit capable d'intégrer les modifications microstructurales que peut subir le matériau et surtout de prédire l'évolution des propriétés de transfert qui en résulte. Nous nous intéresserons particulièrement au cas des isothermes de sorption d'eau, qui sont d'excellents révélateurs des caractéristiques du réseau poreux, la cicatrification de fissure pouvant avoir lieu en milieu totalement ou partiellement saturé. La prise en compte de l'effet d'hystérésis revêt alors une importance particulière, non seulement parce que le comportement hydrique du matériau est dépendant de son histoire hygrométrique mais aussi, et peut être surtout parce que la compréhension des phénomènes sous-jacents à l'hystérésis de l'isotherme conduit nécessairement à une modélisation originale du réseau poreux. Pour la construction du modèle de réseau, des essais de caractérisation de la structure poreuse parmi lesquels des cycles de séchage-humidification, doivent être menés à la fois sur matériaux sains et carbonatés ou décalcifiés. Précisons de plus que pour préparer les échantillons dégradés et valider les modèles élémentaires, il a aussi été nécessaire de mener des essais de lixiviation et de carbonatation. Bien entendu, des essais propres à la cicatrification de fissure ont aussi été réalisés, à la fois pour l'évaluation du potentiel de cicatrification, pour la mise en évidence des phénomènes en jeu et surtout pour la mise en œuvre ultérieure du modèle couplé et pour sa validation. Pour toutes ces raisons, notre étude consistera principalement à acquérir individuellement tous les outils nécessaires à la mise au point du modèle global décrivant le processus de colmatage de fissure, même si la mise en œuvre de ce dernier, au final, dépasse le cadre de cette thèse.

Nous abordons ce travail par une étude bibliographique qui sera focalisée sur l'hydratation et la structuration des matériaux cimentaires en vue de dégager les différents éléments nécessaires à la construction du modèle de réseau poreux. Cette partie décrira aussi

les différents phénomènes intervenant dans le processus de cicatrisation notamment dans le but de présenter les modèles élémentaires associés mais aussi pour appréhender leurs effets sur l'évolution de la microstructure et des propriétés de transfert. Une étude particulière sera par ailleurs consacrée aux isothermes de sorption d'eau et surtout à l'effet d'hystérésis par rapport à ce qui a été mentionné précédemment. La description du processus de cicatrisation d'une fissure par carbonatation n'est évidemment pas en reste, de même que la mise en évidence expérimentale du phénomène.

La deuxième partie de notre travail porte sur la description de la métrologie des différents essais réalisés avec notamment les différentes précautions prises pour s'assurer d'être dans les meilleures conditions expérimentales possibles et minimiser ainsi les artefacts (en particulier la carbonatation non souhaitée des échantillons utilisés pour les isothermes).

La troisième partie de la thèse est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux dont la finalité reste pour le moment la mise au point des différentes sous-parties du modèle global de cicatrisation en particulier le modèle physique de réseau poreux.

Enfin, la quatrième et dernière partie de notre étude porte entièrement sur la modélisation. Nous nous intéresserons en premier temps au modèle de réseau poreux à travers sa construction et sa mise en œuvre dans la prédiction des isothermes de sorption d'eau, d'abord sur matériaux sains puis sur matériaux dégradés. L'effet de la température sur les cycles hystérétiques sera également prise en compte dans le modèle même si ceci ne concerne pas directement la cicatrisation de fissure. Enfin, d'autres applications possibles du modèle vis-à-vis de la caractérisation de la structure poreuse mais également vis-à-vis de la prédiction d'autres paramètres associés aux propriétés de transfert telles que les perméabilités relatives au liquide et au gaz seront également proposées. Dans un deuxième temps, nous ferons une validation de quelques uns des modèles élémentaires dont celui de séchage et de décalcification, par rapport aux résultats expérimentaux préalablement obtenus.

I- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

L'enjeu est de comprendre et d'apporter les éléments nécessaires à la modélisation du processus de cicatrisation d'une fissure dans un matériau cimentaire. Comme nous le verrons en détails dans ce chapitre, le processus de cicatrisation met en jeu un enchaînement de phénomènes d'origine physico-chimiques qui interviennent dans la zone du matériau avoisinant la fissure. L'étude est donc finalement ramenée à celle des transferts au sein du milieu non fissuré. Ceci constitue une étape incontournable par rapport notamment à la partie modélisation qui consistera à faire un couplage des modèles élémentaires associés aux phénomènes en présence.

Les transferts sont étroitement liés à la structure poreuse du matériau. Cette dernière est en effet le siège des différentes interactions au sein du matériau, tout à fait susceptibles de la modifier. Cette évolution de la structure poreuse se répercute sur les propriétés de transfert et donc sur le processus de cicatrisation. Ceci doit être pris en compte dans la modélisation. Nous allons pour cela développer un modèle physique de réseau poreux qui permettra de prédire les propriétés hydriques et de transfert, en particulier les isothermes de sorption d'eau.

Nous abordons cette étude bibliographique par l'hydratation et la structuration des matériaux cimentaires. Ce sont en effet les différentes phases formées à l'issue des réactions d'hydratation du ciment qui entrent en jeu dans les interactions associées aux transferts. Dans cette partie, nous allons essayer de dégager les différents éléments qui nous semblent pertinents pour l'élaboration du modèle de réseau poreux.

La deuxième partie de cette synthèse bibliographique est entièrement consacrée à l'étude de la cicatrisation d'une fissure dans un matériau cimentaire, avec l'identification et la description des phénomènes mis en jeu dans le processus. Pour les besoins notamment du modèle de réseau poreux, leurs effets sur l'évolution de la microstructure sont étudiés. Ceci est complété par l'analyse des différentes approches qui proposent de prédire les isothermes de sorption / désorption d'eau, à partir d'une description de la structure poreuse. Les modèles élémentaires associés aux différents phénomènes sont également présentés par rapport à la partie modélisation de notre travail. La mise en évidence expérimentale du processus de cicatrisation n'est pas en reste. Ceci se fait classiquement par des essais de perméabilité sur matériaux fissurés. Nous allons surtout nous intéresser à la prédiction du débit de fuite que nous utiliserons ultérieurement pour caractériser l'évolution du processus.

I.A Hydratation et structuration des matériaux cimentaires

I.A.1 Nomenclature dans la chimie des ciments

En chimie des ciments, les formules chimiques sont souvent exprimées par rapport aux oxydes. Pour simplifier l'écriture, les cimentiers utilisent une notation particulière en abrégant les formules des oxydes en une simple lettre. Les abréviations les plus communément utilisées sont consignées dans le Tableau I-1.

Oxydes	Notation cimentière
Al_2O_3	A
CaO	C
Fe_2O_3	F
H_2O	H
K_2O	K
MgO	M
Na_2O	N
P_2O_5	P
SiO_2	S
SO_3	\bar{S}
TiO_2	T

Tableau I-1 : Nomenclature des principaux oxydes en notation cimentière

I.A.2 Composition chimique et minéralogique de la pâte de ciment

I.A.2.1 Composition du ciment anhydre

Les matières premières de base pour la fabrication du ciment Portland sont le calcaire et l'argile. Elles sont broyées, finement moulues et mélangées dans des proportions bien définies. Le mélange est ensuite placé dans un four et chauffé à environ 1450°C. A l'issue de

la cuisson, un produit de composition complexe appelé clinker est formé. Il est constitué de différents oxydes qui sont combinés pour former quatre phases solides principales comprenant les silicates de calcium et les aluminates de calcium (Tableau I-2)

Nom	Formules en oxydes	Notation cimentière	Proportions
Silicate bicalcique	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	50-70%
Silicate tricalcique	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	15-30%
Aluminate tricalcique	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	5-15%
Aluminoferrite tétracalcique	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	5-15%

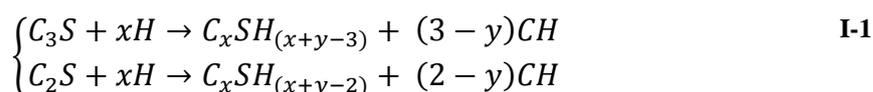
Tableau I-2 : Phases minéralogiques du clinker

I.A.2.2 Hydratation des phases anhydres du ciment Portland

Les minéraux constitutifs des grains de ciment Portland forment en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement résistante. Les réactions d'hydratation commencent dès le contact entre le ciment et l'eau. Le matériau commence à faire prise au bout de 2 à 4 heures après le gâchage : il passe en quelques instants de l'état de suspension à celui de solide. Après la prise, l'hydratation se poursuit dans une seconde phase qui est le durcissement. L'évolution des caractéristiques mécaniques est très rapide dans les heures qui suivent la prise et continue pendant plusieurs mois mais de plus en plus lentement.

I.A.2.2.1 Hydratation des silicates

A température ambiante, les produits d'hydratation des silicates de calcium sont principalement composés d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ ou portlandite notée **CH** et d'une phase hydratée de silicate de calcium amorphe appelée **C-S-H**. La réaction s'écrit :



La portlandite est un composé cristallin de forme hexagonale. C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée dont elle occupe entre 25 à 27% du volume solide. Sa solubilité dans l'eau non alcaline se produit à 25°C à 22 mol/m³ de calcium dissous,

correspondant à un pH de 12,6. Sa présence dans la pâte de ciment, par son équilibre de solubilité, maintient le pH élevé de la solution interstitielle [Taylor, 1997]. Cependant, elle contribue peu à la résistance de la pâte.

Le terme C-S-H désigne une famille de silicates de calcium, mal structurés et de stœchiométrie variable. Les C-S-H représentent 60 à 70% du volume de la pâte de ciment hydratée. Différents modèles décrivant la structure des C-S-H, basés sur des constatations expérimentales indirectes, ont été développés. Les plus fréquemment utilisés sont les modèles de Powers et Brownyard [Powers et Brownyard, 1948] ou Feldman et Sereda [Feldman et Sereda, 1970], assimilant la structure des C-S-H en un empilement de feuillets, ainsi que les modèles de Munich [Wittmann, 1977], ou Jennings et Tennis [Tennis et Jennings, 2000], proposant cette fois une structure colloïdale (Figure I-1).

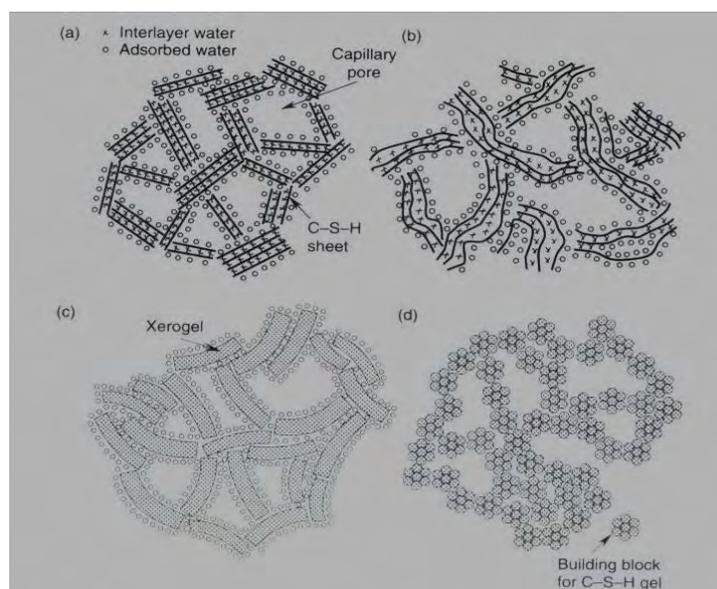


Figure I-1 : Représentation de la structure des C-S-H d'après [Aligizaki, 2006]: modèle de Powers et Brownyard (a) – modèle de Feldman et Sereda (b) –modèle de Munich (c) –modèle de Jennings et Tennis (d)

- *Modèle de Powers et Brownyard [Powers et Brownyard, 1948]*

Powers et Brownyard assimilent la structure de la pâte de ciment à un gel principalement constitué de particules colloïdales de C-S-H. Celles-ci sont modélisées sous forme de 2 à 3 feuillets élémentaires enroulés sur eux-mêmes, de haute surface spécifique.

Les interactions physiques entre particules sont assurées par l'eau adsorbée (Paragraphe I.B.2.1.1) et en certains sites directement par des ponts ioniques.

- *Modèle de Feldman et Sereda [Feldman et Sereda, 1970]*

Feldman et Sereda proposent un modèle similaire à celui de Powers et Brownyard mais en considérant cette fois dans la structure en couches des C-S-H, un arrangement irrégulier des feuillettes simples mal cristallisés qui créent des espaces interfeuillettes lors de leur rapprochement. Sur la base des résultats d'isothermes de sorption de gaz, ils déduisent que la pénétration ou le départ d'eau des espaces interfeuillettes est possible. L'eau y pénètre aux faibles humidités relatives et se retrouve incorporée dans la structure des C-S-H. Les liaisons entre les feuillettes sont de type solide/solide d'intensité comprise entre celle des forces de Van der Waals (intensité faible) et celle des forces ioniques-covalentes (intensité élevée). Un séchage peut engendrer des liaisons supplémentaires qui peuvent être détruites par réhumidification.

- *Modèle de Munich [Wittmann, 1977]*

Ce modèle conçoit la structure des C-S-H comme un réseau tridimensionnel de particules colloïdales formant un xerogel. Dans ce cas, les particules sont séparées par de minces films d'eau fortement adsorbée. La pression de disjonction qui en résulte peut en fonction de l'humidité relative, entraîner le gonflement ou le retrait du gel de C-S-H.

- *Modèle de Jennings et Tennis [Tennis et Jennings, 2000]*

Jennings et Tennis développent un modèle simplifié de la microstructure de la pâte de ciment sur la base d'essais de sorption d'azote. Les auteurs suggèrent une représentation du gel de C-S-H sous forme de blocs sphériques s'agglomérant en globules de rayon inférieur ou égal à 2,5 nm. Le modèle propose deux possibilités d'agglomération des blocs : celle à faible densité et celle à haute densité pour laquelle l'azote ne peut investir les pores des particules de C-S-H.

Des investigations récentes ont établi que les C-S-H sont en fait des composés nanocristallins constitués de particules nanométriques agrégées les unes aux autres, de dimensions $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ (Figure I-2) [Nonat, 2004] [Nonat, 2008].

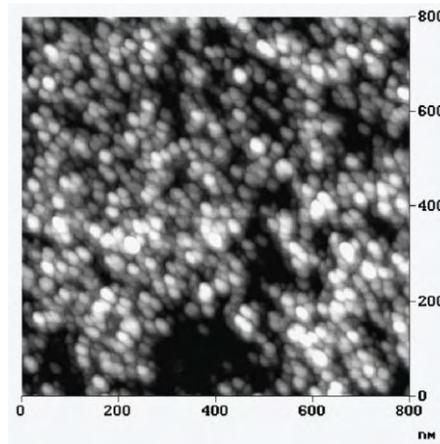


Figure I-2 : Morphologie du C-S-H observé en microscopie à force atomique d'après [Nonat, 2008]

Les particules ont une structure lamellaire dans laquelle chaque feuillet est constitué d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdres de silicates (Figure I-3). Les silicates se présentent sous forme de ligne parallèle de dimères dont une partie importante peut être pontée par un troisième tétraèdre formant ainsi des pentamères.

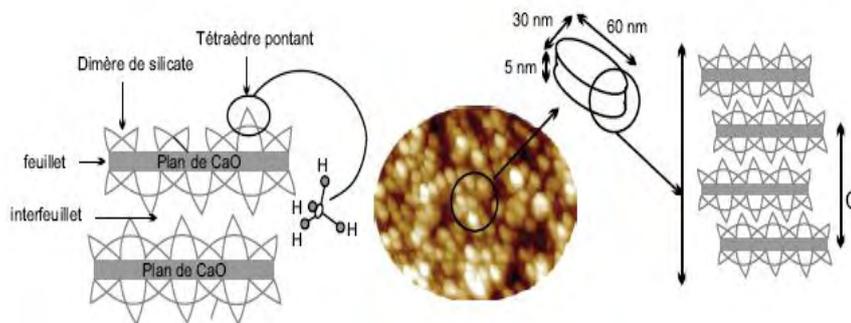


Figure I-3 : Représentation cristalline de la morphologie du C-S-H d'après [Nonat, 2008]

Le rapport molaire $x=C/S$ des C-S-H dans une pâte de ciment ordinaire est fonction de nombreux facteurs tel que l'avancement de l'hydratation ou le rapport eau/ciment (E/C). Il varie grossièrement entre 1 et 2. De récentes investigations ont montré qu'à l'équilibre avec la portlandite, le rapport C/S tourne autour d'une valeur moyenne de 1,7 [Taylor, 1997] [Richardson, 1999] [Jennings, 2008] [Nonat, 2008] [Nguyen, 2009]. Nous utiliserons donc pour les matériaux à base de CEMI, la formule :



I-2

[Adenot, 1992] propose de calculer la teneur en eau liée z des C-S-H au rapport $x=C/S$:

$$z = x + 0,8 \quad \text{I-3}$$

Dans notre cas, z est donc égal à 2,5.

Concernant le déroulement du processus d'hydratation, les silicates se dissolvent rapidement au contact de l'eau. A partir des ions Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ et OH^- fournis par leur dissolution, une première couche de C-S-H se précipite autour des grains de ciment anhydre. Les silicates anhydres étant plus solubles que ces hydrates vont sursaturer la solution et causer la précipitation de la portlandite ainsi que d'un C-S-H fibreux de rapport C/S proche de 1,1. Il se forme alors une croûte d'hydrates croissant à la périphérie des grains isolés. Par suite, l'enchevêtrement des hydrates ralentit les réactions d'hydratation en rendant de plus en plus difficiles et de plus en plus longs les phénomènes de transferts de l'eau vers les grains de ciment anhydre sous-jacents. Ainsi de nouveaux hydrates, les C-S-H « internes » ou C-S-H « haute densité » de morphologie compacte, se forment au cœur des grains dans un espace plus restreint. Les hydrates de la croûte sont constitués par les C-S-H externes ou C-S-H « faible densité » de morphologie plutôt fibrillaire (Figure I-4).

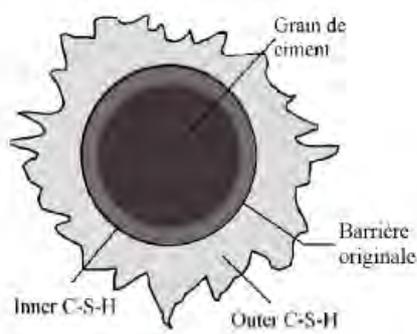
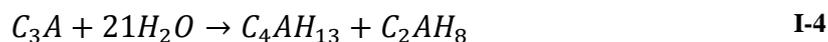


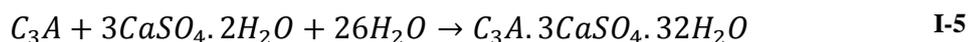
Figure I-4 : Grain de ciment en cours d'hydratation d'après [Nguyen, 2009]

I.A.2.2.2 Hydratation des aluminates (C_3A et C_4AF)

Le C_3A réagit très rapidement avec l'eau : il forme un gel qui se transforme en hydrates hexagonaux C_2AH_8 et C_4AH_{13} selon la réaction :



La formation des hydrates hexagonaux entraîne une rigidification rapide de la pâte par formation de « ponts cristallins » entre particules solides. Ces hydrates sont instables et sous l'effet de la forte exothermicité, ils se transforment en hydrogrenat C_3AH_6 cristallisant dans le système cubique. Pour contrôler l'hydratation du C_3A afin de retarder la structuration de la pâte, on rajoute du sulfate de calcium au clinker sous forme de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, d'hémihydrate $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ou d'anhydrite $CaSO_4$. En présence de gypse, la réaction d'hydratation du C_3A devient :



Le produit obtenu de formule $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ($C_3AC_3\bar{S}H_{32}$) est le trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite noté **Aft**, qui cristallise sous forme d'aiguilles caractéristiques souvent rayonnantes autour des grains de ciment anhydre. En cas d'excès de C_3A par rapport au gypse, l'ettringite réagit avec celui-ci pour former des monosulfoaluminates de calcium hydratés notés **Afm**, qui eux, cristallisent sous forme de plaquettes hexagonales, disséminées dans les fibres de C-S-H. Leur formule est $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ($C_3AC\bar{S}H_{12}$). La quantité d'hydrogrenat, d'ettringite et de monosulfoaluminate présents dans la pâte de ciment hydratée dépend de la quantité de gypse introduite. Ces aluminates constituent 5 à 15% du volume de la pâte de ciment hydratée. La réaction entre l'eau et le C_4AF aboutit aux mêmes produits qu'avec le C_3A en substituant les alumino-ferrites aux aluminates.

I.A.2.3 Caractéristiques physiques des hydrates

Les caractéristiques physiques des principaux hydrates sont données dans le Tableau I-3 ci-après :

Hydrate	Masse volumique (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)	Volume molaire (cm ³ /mol)
Portlandite	2,23	74	33,1
C-S-H	2,23	196,5	88,1
Ettringite	1,73	1237	715
Monosulfoaluminate	1,99	622	313
Hydrogrenat	2,52	378	150

Tableau I-3 : Caractéristiques physiques des principaux hydrates d'après [Taylor, 1997]

I.A.2.4 Réactivité des autres constituants du béton

I.A.2.4.1 Ajouts pouzzolaniques

Les ajouts pouzzolaniques sont des composés riches en silice et pauvres en oxyde de calcium tels que les schistes calcinés, les cendres volantes et la fumée de silice. La silice contenue dans ces matériaux réagit avec la portlandite formée pendant l'hydratation du C₂S et du C₃S. Cette réaction conduit à la formation de C-S-H secondaires mais d'un rapport C/S voisin de 1 car plus riche en silice comme le rapportent [Torrenti et Baroghel Bouny, 2002] ou [Nonat, 2008]. De plus, comme la réaction consomme de l'eau, il y a compétition avec la réaction d'hydratation du clinker et cela peut être particulièrement sensible dans le cas d'un faible rapport E/C.

I.A.2.4.2 Ajouts potentiellement hydrauliques

Il s'agit des laitiers vitrifiés de haut fourneau. Ils contiennent tous les éléments susceptibles de donner les mêmes hydrates que le ciment. Cependant, les réactions sont très lentes car ils sont faiblement solubles dans l'eau. Ils doivent donc être activés grâce à l'ajout d'une base forte.

Les différents types de ciment, identifiés selon la nature et la proportion des ajouts, sont donnés par la norme NF EN-106. [Norme, 1].

I.A.3 Le degré d'hydratation

L'avancement des réactions d'hydratation est décrit par le degré d'hydratation :

$$\alpha(t) = \frac{m_c(t)}{C} \quad \text{I-6}$$

Où :

$\alpha(t)$: degré d'hydratation du ciment à l'instant t

$m_c(t)$: masse de ciment anhydre à l'instant t

C : masse initiale de ciment anhydre

La connaissance de la valeur de ce paramètre est indispensable pour la modélisation de la structure poreuse des matériaux cimentaires qui sera entreprise dans le cadre de ce travail. En effet, si la quantité de ciment ayant réagi est connue, il est possible d'accéder à la quantité d'hydrates formés et donc au volume des vides créés grâce à un bilan volumique.

Le degré d'hydratation évolue entre 0 et 1. Or généralement le ciment n'atteint jamais une hydratation complète notamment dans le cas d'un rapport eau/ciment faible, à cause de la réduction de l'accessibilité de l'eau aux grains anhydres (Figure I-5).

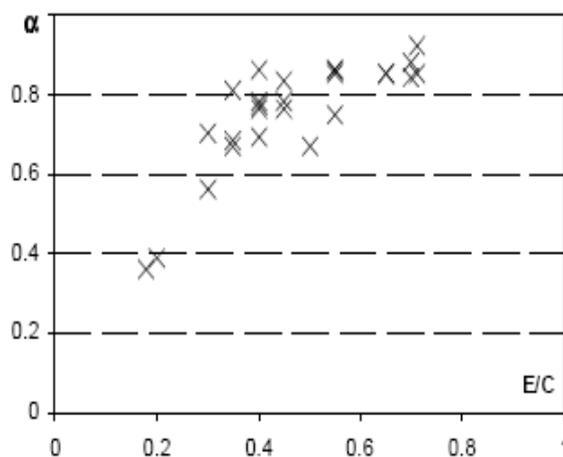


Figure I-5 : Valeurs du degré d'hydratation maximal d'un ciment CEMI pour différents E/C

[Waller, 1999]

Ce paramètre peut être déterminé par des méthodes indirectes mettant en jeu l'évolution de certaines propriétés physiques liées à l'hydratation : la chaleur dégagée, l'eau liée chimiquement, le retrait chimique, la résistance en compression. Il peut être évalué directement par analyse d'images (microscopie optique, microscopie électronique à balayage...).

Pour évaluer le degré d'hydratation maximal de nos matériaux d'études, nous utiliserons le modèle proposé par Waller [Waller, 1999].

Pour une pâte de ciment à base de CEMI, le degré d'hydratation maximal est donné par :

$$\alpha = 1 - \exp\left(-3,3 \times \frac{E}{C}\right) \quad \text{I-7}$$

Dans le cas où le ciment contient une addition pouzzolanique, il faut prendre en considération deux degrés d'hydratation : celui du clinker noté α_c et celui de l'addition pouzzolanique noté α_z . Waller propose alors les relations suivantes dans lesquelles Z désigne l'addition. A_w et D_w sont des paramètres de calage.

$$\begin{cases} \alpha_c = 1 - \exp\left[-3,3 \times \left(\frac{E}{C} - \delta_w\right)\right] \\ \delta_w = D_w \exp\left(1,6 \frac{E}{C}\right) \alpha_z \frac{Z}{C} \\ \alpha_z = \min\left(1; \frac{A_w \alpha_c}{Z/C}\right) \end{cases} \quad \text{I-8}$$

I.A.4 Microstructure de la pâte de ciment

A travers cette description de la microstructure de la pâte de ciment, nous allons surtout essayer de dégager les différents paramètres qui nous sont utiles pour la mise au point du modèle de réseau poreux.

I.A.4.1 Paramètres caractéristiques

Les différents hydrates se forment et se développent dans les espaces situés entre les grains de ciment initiaux. L'agencement mutuel des divers produits d'hydratation engendre un réseau poreux très complexe. Ce réseau est constitué de plusieurs familles de vides ou pores dont les dimensions s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur allant du nanomètre au

millimètre. La structure poreuse d'un matériau cimentaire peut être caractérisée par les paramètres suivants : la porosité, la surface spécifique et la distribution de taille de pores.

I.A.4.1.1 La porosité

La porosité volumique totale ϕ_t d'un matériau poreux est donnée par la relation :

$$\phi_t = \frac{V_v}{V_a} \times 100 \quad \text{I-9}$$

V_v : volume poreux du matériau incluant les pores ouverts communiquant avec l'extérieur (interconnectés ou pas) et les pores fermés (Figure I-6)

V_a : volume apparent du matériau incluant le volume des vides et le volume de la partie solide.

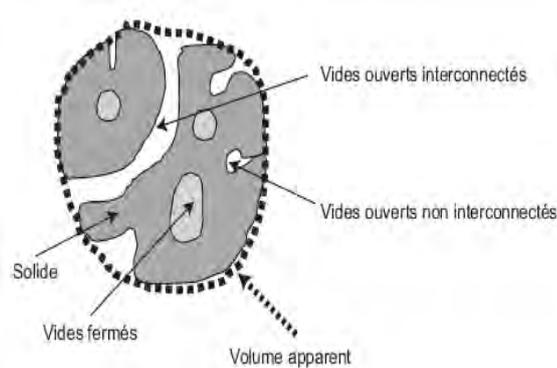


Figure I-6 : Description schématique d'un matériau poreux d'après [Ollivier et Torrenti, 2008]

La méthode de mesure la plus utilisée pour déterminer la porosité effective est celle de la « porosité accessible à l'eau ». Elle consiste à saturer le matériau sous vide. Le volume apparent est déterminé par pesée hydrostatique, et le volume des vides est obtenu par différence entre la masse de l'échantillon saturé et celle après séchage à 105°C. Elle fait l'objet d'un mode opératoire recommandé [AFPC, 1997] repris par [GranduBé, 2007]. En outre, elle donne accès à la masse volumique apparente sèche et humide du matériau. On peut également utiliser la porosimétrie par intrusion de mercure pour évaluer la porosité. La mesure consiste à soumettre au matériau totalement sec, des pressions croissantes de mercure. Ce dernier qui est un liquide non mouillant, pénètre alors progressivement dans le matériau. Le volume de mercure injecté correspond donc au volume des vides. Cette technique ne permet cependant que l'investigation de la structure macroporeuse (ouverture > 50nm) et mésoporeuse (ouverture comprise entre 2 et 50nm) (selon la classification IUPAC) car le

diamètre minimal accessible est d'environ 3nm aux pressions utilisées (entre 0,1MPa et 200MPa).

La structure poreuse d'une pâte de ciment hydratée est constituée de deux familles de pores : les pores des hydrates et les pores capillaires, vestiges des espaces intergranulaires initialement occupés par l'eau de gâchage mais non comblés par les hydrates (Figure I-7). Le volume et les dimensions des pores capillaires diminuent au cours de l'hydratation, en fonction du rapport E/C. Cette diminution est également influencée par la présence d'additions minérales dans le ciment à cause de l'effet pouzzolanique. Ceci est mis en évidence par une réduction notable des propriétés de transfert traduisant une tortuosité plus importante du réseau poreux.

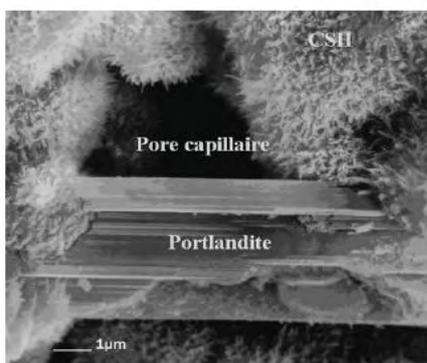


Figure I-7 : Image d'un pore capillaire d'après [Nonat, 2008]

D'après le modèle de Powers et Brownyard décrit plus haut, les interstices entre les particules de C-S-H représentent la porosité capillaire. La porosité des hydrates est constituée par les espaces entre les feuillets de C-S-H distants d'environ 1,8 nm. Powers et Brownyard [Powers et Brownyard, 1946] font l'hypothèse que cette porosité des hydrates est indépendante de l'état d'avancement de l'hydratation ainsi que du rapport eau/ciment. Elle est constante et égale à 28% du volume des CSH. Ceci a été vérifié expérimentalement par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] en caractérisant la structure poreuse de pâtes de ciment ordinaires via l'exploitation des isothermes de sorption d'eau et en considérant que les pores de rayon inférieur à 5nm constituent l'essentiel de la porosité des C-S-H. Néanmoins, l'auteur trouve une valeur plus faible (18,8%) pour une pâte de ciment contenant de la fumée de silice traduisant une morphologie différente des C-S-H. Le modèle de Feldman et Sereda, modifié par Daimon et al. [Daimon et al., 1977] distingue dans la porosité des C-S-H deux types de pores : les larges pores situés entre les particules de gel (pores intercrystallites) et les petits pores situés à l'intérieur même de ces particules (pores intracrystallites) constitués par

les espaces interfeuillet. Cette distinction est retrouvée dans le modèle de Jennings et Tennis à travers les espaces interglobulaires et intraglobulaires.

Différentes classifications de taille des pores sont proposées dans la littérature. Pour Mehta [Mehta, 1986], les pores des C-S-H constitués par les espaces interfeuillet, sont situés entre 1 et 3 nm. Viennent ensuite les pores capillaires situés entre 10 et 50nm pour un rapport eau/ciment faible et entre 3000 et 5000 nm lorsque le rapport eau/ciment est élevé. La classification est complétée par les bulles d'air entraîné dont la taille est comprise entre 5×10^4 et 10^6 nm (Figure I-8).

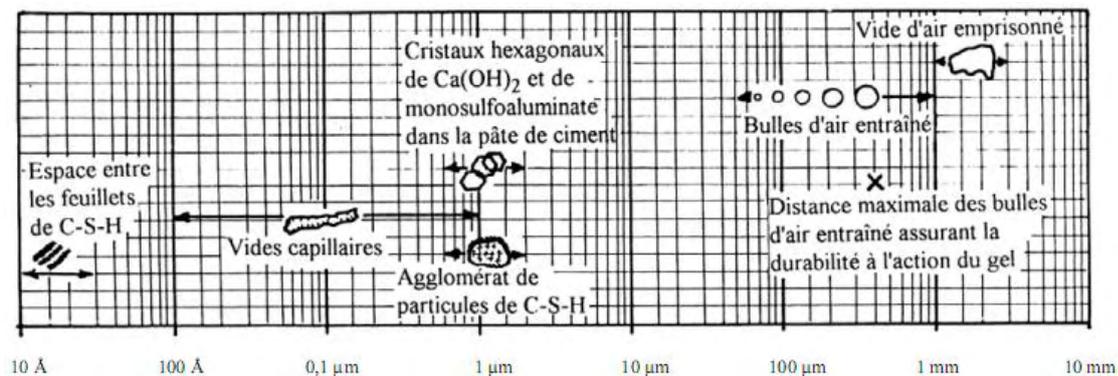


Figure I-8 : Classification de taille des pores proposée par [Mehta, 1986]

Pour [Mindess et *al.*, 2002], les pores des C-S-H sont inférieurs à 10 nm. Ils sont constitués entre autres par les espaces interfeuillet n'excédant pas 0,5 nm. Les pores capillaires sont rangés en deux classes : les capillaires fins entre 2,5 et 10 nm et les capillaires larges entre 10 et 50 nm. Entre 10^5 et 10^6 nm sont situés les bulles d'air entraîné. Selon [Baroghel Bouny, 1994] ou [Aligizaki, 2006], les bulles d'air constituent des cavités sphériques remplies d'air et qui sont de peu d'importance au regard des transferts hydriques.

I.A.4.1.2 La surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau poreux désigne la surface développée des parois des pores par unité de masse du matériau. Elle est donnée par la relation (I-10) :

$$S_s = \frac{A_s}{m} \tag{I-10}$$

S_s ($m^2 \cdot g^{-1}$): surface spécifique

A_s (m^2): surface développée des parois des pores

m (g): masse du matériau

[Aligizaki, 2006] rapporte que la valeur de la surface spécifique dépend de la méthode expérimentale utilisée, de la taille des échantillons testés ainsi que des hypothèses concernant la forme des pores. La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode BET, du nom de ses auteurs (Brunauer, Emmett, Teller) [Brunauer et *al.*, 1938]. Celle-ci est basée sur le principe d'adsorption de molécules de gaz qui est un phénomène de surface. Elle permet donc de déterminer l'aire de la totalité des pores ouverts accessibles aux molécules extérieures. De plus cette technique ne modifie pas la texture du matériau. La surface spécifique d'une pâte de ciment hydratée obtenue par adsorption de vapeur d'eau est deux fois plus grande que celle déterminée par adsorption d'azote (de l'ordre de 250 m²/g pour la vapeur d'eau et 150 m²/g pour l'azote) [Baroghel Bouny, 1994] [Aligizaki, 2006]. Baroghel Bouny explique cette différence par la petite taille et la grande polarité de la molécule d'eau par rapport à celle de l'azote. La porosimétrie au mercure permet également d'estimer la surface spécifique d'une pâte de ciment durcie. La méthode est par contre peu pertinente car ce sont essentiellement les C-S-H qui contribuent aux valeurs élevées de la surface spécifique mesurées sur les pâtes de ciment. Or ces C-S-H ne sont que partiellement accessibles par intrusion de mercure.

I.A.4.1.3 La distribution de taille des pores

Comme il a été évoqué ci-avant, une des techniques utilisées pour déterminer la distribution de taille des pores est la porosimétrie au mercure avec l'inconvénient de ne pas pouvoir accéder à la microporosité (ouverture < 2nm). Si on suppose que les pores sont cylindriques, la relation entre le rayon des pores emplis et la pression d'injection de mercure est donnée par la loi de Washburn.

$$p_{\text{Hg}} = - \frac{2\sigma_{\text{Hg}}\cos\theta}{r} \quad \text{I-11}$$

Avec

p_{Hg} (Pa) : pression d'injection

σ_{Hg} (N/m): tension superficielle du mercure

r (m): rayon du pore

D'après cette relation, aux faibles pressions sont remplis les pores les plus gros. Cependant, il est évident que ces gros pores ne communiquent pas tous avec l'extérieur et ne

sont alors accessibles que par les pores plus petits : ceci surestime le volume des petits pores et sous estime celui des gros pores. D'autre part, la méthode nécessite un séchage préalable de l'échantillon qui risque de modifier sa microstructure. Ceci a été mis en évidence par [Gallé, 2001]. L'exploitation des isothermes de sorption de vapeur d'eau permet de caractériser la structure microporeuse. La répartition de taille des pores est obtenue à partir de la courbe de désorption en faisant l'hypothèse que les pores sont cylindriques et que ceux-ci sont recouverts d'une couche d'eau dont l'épaisseur varie avec l'humidité relative. En utilisant les deux techniques, Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] identifie quatre modes caractéristiques sur la distribution de taille des pores de la pâte de ciment :

- **Premier mode poreux à 100nm** : il correspond à l'espace situé initialement entre les grains de ciment anhydre et occupé par l'eau de gâchage. Le volume et la taille de ces pores diminuent avec le développement des hydrates donnant naissance à un second mode poreux correspondant à des vides plus petits situés entre les amas d'hydrates.
- **Second mode poreux entre 10nm et 20nm** : il s'agit de vides situés entre les amas d'hydrates, caractéristique intrinsèque du matériau car indépendant du rapport eau/ciment.
- **Troisième mode poreux à 3nm** : il caractérise les pores relatifs aux hydrates plus particulièrement aux C-S-H externes.
- **Quatrième mode poreux à 1,6 nm** : ce mode correspond à la structure poreuse la plus fine présente dans la masse d'hydrates et serait attribué aux espaces entre les feuillets des C-S-H internes.

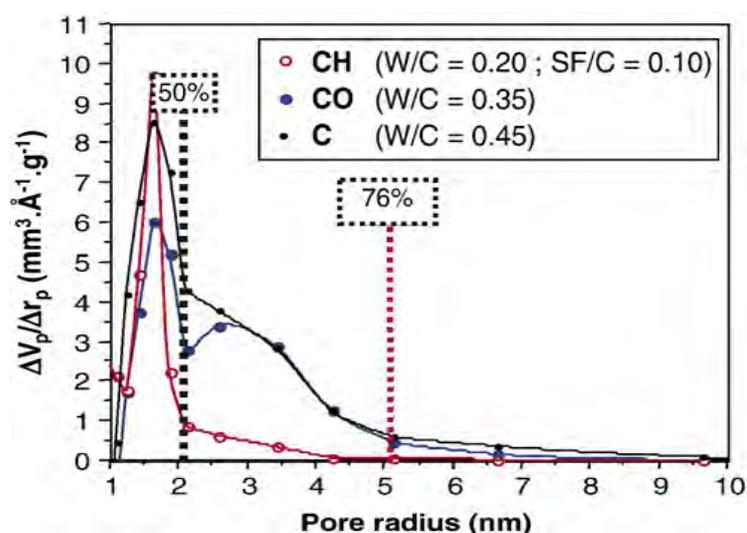


Figure I-9 : Distribution de taille des pores au niveau de la microporosité d'après [Baroghel Bouny, 2007a]

Nous allons également présenter dans ce paragraphe, les différentes approches permettant de déterminer la quantité d'hydrates formés dans la pâte de ciment durcie. Grâce à cette donnée, la distribution de taille des pores peut être complétée par la répartition du volume poreux entre les pores des hydrates et les pores capillaires.

- *Approche de Powers [Powers, 1946]*

Ce modèle permet d'estimer la répartition massique et volumique des différents hydrates et anhydres résiduels dans une pâte de ciment ordinaire, connaissant le degré d'hydratation et le rapport E/C. Il permet également d'accéder à la porosité totale du matériau, indépendamment de la répartition porale. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- 1 cm³ de ciment anhydre donne 2,13 cm³ d'hydrates
- La porosité des hydrates est de 28%
- Le volume absolu des hydrates est inférieur à la somme des volumes absolus du ciment et de l'eau qui se combinent pour les former. Une contraction se produit au cours de l'hydratation entraînant la formation d'un volume gazeux.

Le modèle considère l'arrêt de l'hydratation lorsque :

- Tout le ciment anhydre est consommé
- Tous les pores capillaires sont remplis d'hydrates (hydratation avec apport d'eau extérieure). Théoriquement, on montre que ceci se produit à partir d'une valeur seuil du degré d'hydratation de 0,35 [Jensen et Hansen, 2000] .
- Toute l'eau capillaire est consommée (hydratation sans échange d'eau avec l'extérieur). Dans ce cas, la valeur seuil du degré d'hydratation est de 0,42.

- *Approche de Adenot [Adenot, 1992]*

Adenot propose de déterminer les quantités d'hydrates formés dans une pâte de ciment durcie à partir du degré d'hydratation et de la composition chimique du ciment. Elles sont reliées de façon stœchiométrique aux composants du ciment anhydre par le système d'équations suivant, dans lequel les termes entre crochets désignent des teneurs molaires.

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{CaO}] = [\text{CH}] + 1,7[\text{CSH}] + 4[\text{AFm}] + 6[\text{AFt}] \text{ (ou } 3[\text{C}_3\text{AH}_6]) \\ \quad \quad \quad [\text{SiO}_2] = [\text{CSH}] \\ 2[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{AFt}] \text{ (ou } 2[\text{C}_3\text{AH}_6]) + [\text{AFm}] \\ \quad \quad \quad [\text{SO}_3] = 3[\text{AFt}] \text{ (ou } 0[\text{C}_3\text{AH}_6]) + [\text{AFm}] \end{array} \right. \quad \text{I-12}$$

Par défaut, le système est résolu en supposant la présence de l'ettringite AFt. Toutefois si la quantité de sulfates est trop faible et ne permet pas de résoudre le système, la présence de l'hydrogrenat est supposée prédominante. Cette approche a été reprise par de nombreux auteurs [Bary et Sellier, 2004] [Deby, 2008] [Hyvert, 2009]. Il est alors possible de déterminer le volume des pores capillaires, occupé par l'eau non consommé par l'hydratation. En effet, il correspond à la différence entre le volume d'eau et de ciment initialement présents dans la pâte et le volume d'hydrates formé et d'anhydres résiduels.

- *Autres approches*

D'autres approches basées sur des codes de calcul permettant de simuler l'hydratation ont été développées. On peut citer notamment le modèle CEMHYD3D développé au NIST par Bentz [Bentz, 2000], le modèle de Navi et Pignat [Navi et Pignat, 1999] et le modèle HYMOSTRUC développé par [Ye et *al.*, 2003].

1.A.4.1.4 Autres paramètres

D'autres paramètres sont également indispensables pour la caractérisation du réseau poreux comme **la tortuosité, la constrictivité et le facteur de formation**. La tortuosité τ est définie par Carman [Carman, 1935] comme le carré du rapport entre la longueur moyenne de l'écoulement dans le milieu poreux à la longueur du matériau mesurée dans la direction macroscopique de l'écoulement. C'est une grandeur non mesurable. La constrictivité δ est un paramètre qui rend compte de façon qualitative de la variation de section qu'offrent les pores à l'écoulement. Enfin, le facteur de formation F est défini comme étant le rapport entre la conductivité électrique de la solution interstitielle contenue dans le milieu poreux et la conductivité électrique du même milieu poreux saturé par cette solution. La relation entre ces différents paramètres est donnée par (I-13) dans laquelle ϕ désigne la porosité ouverte.

$$\frac{1}{F} = \frac{\phi \delta}{\tau} \quad \text{I-13}$$

I.B Le phénomène d'autocicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires

La présence de fissures dans un matériau cimentaire est un des facteurs affectant sa durabilité notamment en termes de résistance ou propriété de transfert. Entre les lèvres de la fissure et en présence d'eau, le ciment hydraté ou non peut réagir et former des cristaux dont l'accumulation peut conduire à la fermeture de la fissure : c'est le phénomène d'autocicatrisation. Les principaux facteurs qui y contribuent sont notamment l'hydratation du ciment anhydre résiduel et la précipitation des carbonates de calcium [Hearn, 1997] [Edvardsen, 1999]. Dans les recherches antérieures, le phénomène a été mis en évidence par des essais de perméabilité à l'eau ou au gaz à travers un échantillon fissuré, montrant une atténuation du débit de fuite [Hearn, 1997][Edvardsen, 1999][Reinhardt et Jooss, 2003][Ismail, 2006]. L'apport mécanique du phénomène a également été étudié [Jacobsen et Sellevold, 1996][Granger et *al.*, 2007]. Dans le cadre du présent travail, nous ne considérons que le processus de cicatrisation par carbonatation. En effet, la reprise d'hydratation n'est significative que sur un matériau contenant une quantité importante d'anhydres ; ce qui n'est pas le cas de nos matériaux d'étude pour lesquels le rapport E/C et la durée de cure permettent d'assurer une hydratation suffisante. D'autre part, la reprise d'hydratation concerne notamment le colmatage des microfissures car la dimension des produits d'hydratation est inférieure à 10 μ m.

I.B.1 Identification des phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation par carbonatation

Les mécanismes du processus de cicatrisation par carbonatation sont donnés par Edvardsen [Edvardsen, 1999]. Le carbonate de calcium CaCO₃ (notamment la calcite) est produit par la réaction entre les ions Ca²⁺ du béton et les ions carbonates CO₃²⁻ en solution dans l'eau (Figure I-10).

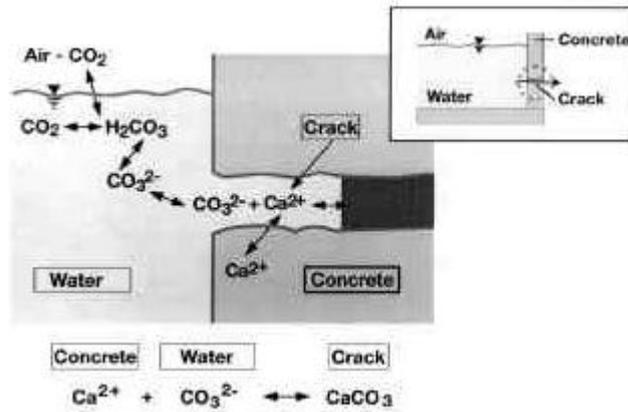


Figure I-10 : Processus de d'autocicatrisation d'une fissure par carbonatation [Edvardsen, 1999]

L'eau chargée en carbonates, pénètre dans la fissure avec un pH compris entre 5,5 et 7,5. Elle peut également contenir des ions Ca^{2+} mais qui sont en sous saturation par rapport au carbonate de calcium et ne peuvent donc pas précipiter. Le gradient de pH entre la solution interstitielle et l'eau traversant la fissure va entraîner la dissolution des phases hydratées de la pâte de ciment. Ceci va alimenter l'eau en ions OH^- mais également en ions Ca^{2+} . Cette augmentation de la concentration en calcium associée à une élévation du pH et une vitesse d'écoulement faible de l'eau près des parois de la fissure, favorisent la précipitation de la calcite. Au début du processus de cicatrisation, c'est directement la surface de la fissure qui contrôle la formation des cristaux de calcite tant qu'elle dispose d'une réserve suffisante en ions calcium (surface-controlled). Lorsque cette réserve est épuisée, c'est la zone avoisinant la fissure qui continue à fournir l'eau en Ca^{2+} par transport diffusif (diffusion-controlled) (Figure I-11). Or ceci entraîne un ralentissement du processus car les vitesses de diffusion des ions calcium à travers le matériau d'une part et la couche de calcite déjà formée d'autre part sont beaucoup plus lentes que la réaction de précipitation.

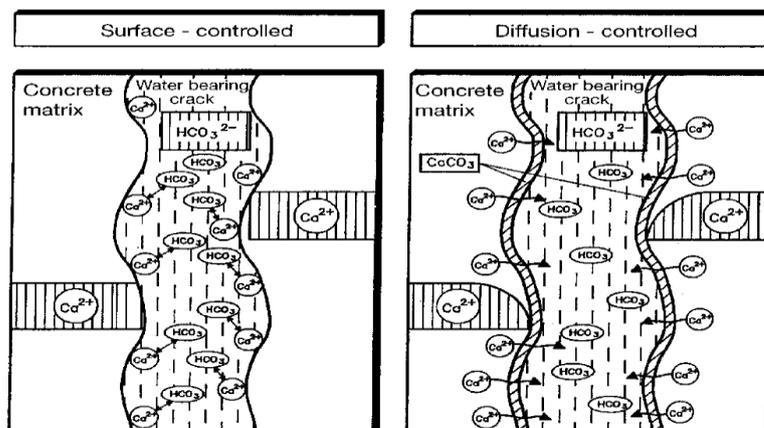


Figure I-11 : Mécanismes de formation de la calcite dans la fissure [Edvardsen, 1999]

Lorsque la fissure est traversée par du dioxyde de carbone en phase gazeuse, le séchage est favorisé en surface de fissure. L'eau dans son mouvement, du fait du gradient hydrique engendré, va cette fois entraîner les ions Ca^{2+} de la solution interstitielle vers les bords de la fissure, tandis que le dioxyde de carbone va faire le trajet inverse pour se dissoudre et former des ions CO_3^{2-} . Les réactions qui s'en suivent sont alors similaires à celles évoquées précédemment : décalcification des composés hydratés présents dans la zone avoisinant la fissure pour compenser le départ des ions calcium et précipitation des cristaux de calcite.

En résumé, les phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation sont :

- Les transferts hydriques
- La décalcification
- La carbonatation

L'étude se ramène finalement à celle des transferts en milieu non fissuré (la fissure constituant une condition à la limite du milieu non fissuré). Nous consacrons par conséquent la deuxième partie de ce sous-chapitre aux transferts en milieu non fissuré.

I.B.2 Les différents phénomènes gouvernant le processus de cicatrisation

I.B.2.1 Les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires

Les transferts hydriques dans un matériau poreux sont associés aux deux phénomènes que sont l'adsorption et la désorption. L'adsorption désigne le phénomène par lequel les molécules d'un fluide sont retenues à la surface d'un solide. Le phénomène peut être physique ou chimique selon la nature des forces d'interaction entre le fluide et le solide. Pour le cas des matériaux cimentaires, c'est l'adsorption physique qui est mise en jeu. Le phénomène est réversible car les interactions entre le fluide et le solide sont relativement faibles. Le processus inverse s'appelle la désorption.

I.B.2.1.1 L'eau dans la pâte de ciment

Selon [Sereda et *al.*, 1980], l'eau peut se présenter sous trois formes dans la pâte de ciment durcie :

- L'eau liée chimiquement ou eau de constitution: c'est l'eau combinée chimiquement dans les hydrates.

- L'eau adsorbée sur la surface interne des particules de C-S-H et l'eau fixée entre les feuillets des particules (eau interfeuillet) (cf. Figure I-1). [Baroghel Bouny, 1994] rapporte que cette eau adsorbée serait liée par l'intermédiaire des liaisons hydrogène aux hydroxyles des hydrates situés sur les faces internes et externes des feuillets. Le mécanisme d'adsorption sera abordé plus en détails dans ce qui suit.

L'eau libre ou eau capillaire contenue dans les pores capillaires. Elle obéit aux lois de la capillarité. Elle constitue avec l'eau adsorbée la moins liée, l'eau évaporable.

I.B.2.1.2 Mécanismes de l'adsorption

Lorsqu'un solide poreux (adsorbant) est exposé à un gaz (adsorbat), les molécules de gaz sont fortement attirées (forces de Van der Waals, forces électrostatiques) puis adsorbées sur la surface des pores. Dans notre cas, ce gaz est de la vapeur d'eau. Le processus d'adsorption, qui est exothermique, est accompagné d'une augmentation de masse du solide et d'une diminution de la pression de gaz. Il prend place progressivement et comprend trois phases qui sont : l'adsorption monocouche puis multicouche et enfin la condensation capillaire. Aux basses pressions gazeuses, la surface des pores adsorbe les molécules de gaz jusqu'à former une couche monomoléculaire. Cette monocouche formée à la surface du solide, va aux pressions intermédiaires, attirer davantage de molécules de gaz. L'adsorption devient alors multicouche. Enfin, pour les valeurs élevées de la pression, l'épaisseur des molécules adsorbées devient égale à la taille du pore. La condensation capillaire prend alors place. Ces différentes phases sont illustrées sur la Figure I-12 suivante d'après Aligizaki [Aligizaki, 2006].

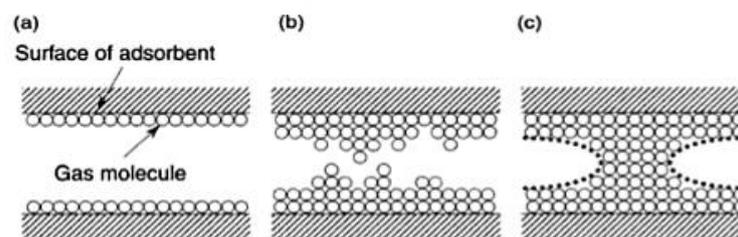


Figure I-12 : Schéma simplifié du processus d'adsorption : (a) adsorption monomoléculaire, (b) adsorption multicouche, (c) condensation capillaire [Aligizaki, 2006]

- *Cas où le pore n'est accessible que par une extrémité*

Lorsque le pore, supposé cylindrique est terminé par une hémisphère, la condensation capillaire se produit avec formation d'un ménisque dont le rayon de courbure correspond à

celui du film adsorbé au fond du pore pour une certaine pression p_v de la vapeur d'eau à partir de laquelle une formation massive de liquide a lieu. Le pore se remplit et le ménisque se déplace vers l'entrée du pore sans changement de courbure. Le rayon du ménisque et la pression p_v sont liés par l'équation de Kelvin-Laplace traduisant un état d'équilibre mécanique mais également thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide. Nous détaillerons ceci plus loin. La relation de Kelvin-Laplace est donnée par l'équation (I-14):

$$\ln \frac{p_v}{p_{vs}} = - \frac{\sigma M_v}{\rho_l R T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{I-14}$$

Dans laquelle :

p_v (Pa) : pression partielle de la vapeur d'eau

p_{vs} (Pa): pression de vapeur saturante

σ (N/m): tension interfaciale eau-vapeur

M_v (kg/mol): masse moléculaire de la vapeur d'eau (18×10^{-3} kg/mol)

ρ_l (kg/m³): masse volumique de l'eau

r_1 et r_2 (m): rayons de courbures du ménisque tels que $r_1=r_2=r_m$

R : constante de gaz parfaits (8,32 J/mol/kg)

T (K): température

L'équation devient alors :

$$\ln \frac{p_v}{p_{vs}} = - \frac{2\sigma M_v}{\rho_l R T r_m} \quad \text{I-15}$$

La masse volumique de l'eau, la tension interfaciale eau-vapeur et la pression de vapeur saturante évoluent avec la température. Différentes expressions sont proposées dans la littérature. Nous retiendrons celles adoptées par Maekawa et al. [Ishida et al, 2007] [Maekawa et al., 2009] (I-16) ainsi que celle utilisée par Monlouis Bonnaire [Monlouis Bonnaire, 2003] (I-17).

$$\rho_l = 1,54 \times 10^{-5} T^3 - 1,85 \times 10^{-2} T^2 + 6,65T + 247 \quad (273 < T < 373) \quad \text{I-16}$$

$$\sigma(T) = (128 - 0,185T) \times 10^{-3}$$

I-17

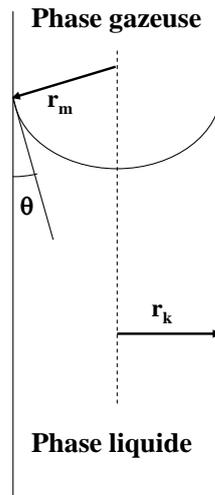


Figure I-13 : Illustration de l'équation de Kelvin Laplace pour le cas d'un ménisque sphérique

Le rayon du ménisque r_m et le rayon du capillaire r_k , appelé aussi rayon de Kelvin, sont liés par la relation (I-18), d'après la Figure I-13 :

$$r_k = r_m \cos \theta \quad \text{I-18}$$

Où θ est l'angle de contact, pris égal à 0 car l'eau est supposée liquide parfaitement mouillant. Le rapport p_v/p_{vs} représente l'humidité relative, que nous notons h .

L'équation peut donc s'écrire :

$$\ln h = - \frac{2\sigma M_v}{\rho_l RT r_k} \quad \text{I-19}$$

Lorsqu'on se trouve à une humidité relative h , il y a de la condensation capillaire dans le matériau dans tous les pores (supposés cylindriques) de rayon inférieur à r_k ; les petits pores étant remplis en premier. Notons que cette relation est également valable dans le cas de la désorption auquel cas les pores les plus gros sont vidangés en premier.

L'eau condensée ne bouge pas. En effet, elle atteint un état d'équilibre mécanique au niveau de l'interface liquide-vapeur (ménisque) se traduisant par l'égalité des forces en présence qui sont les forces capillaires et les forces de tension superficielles. Cet état d'équilibre mécanique s'écrit grâce à la loi de Laplace (I-20) :

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\sigma}{r_k} \quad \text{I-20}$$

Avec

p_c : pression capillaire

p_g : pression de la phase gazeuse

p_l : pression de la phase liquide

La différence de pression entre la phase gazeuse et la phase liquide, au niveau du ménisque est la pression capillaire p_c . D'après la loi de Laplace, les forces en présence sont peu importantes lorsque le rayon du pore est grand, en plus d'avoir une interface liquide-vapeur plane, notamment au-delà d'une cinquantaine de nm. Dans ce cas, le matériau est à l'état saturé : la pression de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante et l'eau liquide est à la pression atmosphérique.

Il existe également un état d'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau. Cet équilibre est régi par l'égalité des potentiels massiques de Gibbs. L'expression de ce potentiel pour chacune des deux phases (liquide et vapeur) est donnée par :

$$g_i(p_i, T) = e_i + \frac{p_i}{\rho_i} - T s_i \quad (i = l \text{ ou } v) \quad \text{I-21}$$

Dans laquelle e_i et s_i désignent respectivement l'énergie interne et l'entropie par unité de masse de chaque phase. L'équilibre thermodynamique des deux phases de l'eau se traduit par l'égalité suivante :

$$g_v(p_v, T) = g_l(p_l, T) \quad \text{I-22}$$

Le cas d'un changement de phase non dissipatif conduit à la relation suivante :

$$dg_v(p_v, T) = dg_l(p_l, T) \quad \text{I-23}$$

Que l'on peut écrire en condition isotherme (I-24) :

$$\frac{\partial g_v}{\partial p_v} dp_v = \frac{\partial g_l}{\partial p_l} dp_l \quad \text{I-24}$$

Soit :

$$\frac{dp_v}{\rho_v} = \frac{dp_l}{\rho_l} \quad \text{I-25}$$

La vapeur d'eau étant assimilée à un gaz parfait, on a :

$$\rho_l \frac{RT}{M_v} \frac{dp_v}{p_v} = dp_l \quad \text{I-26}$$

L'état de référence par rapport auquel est intégrée l'équation est un équilibre thermodynamique sans effet capillaire (pression capillaire nulle) et à pression atmosphérique p_{atm} . En d'autres termes, la pression liquide est égale à la pression de gaz elle-même égale à la pression atmosphérique ($p_l = p_{atm}$). Comme il a été rapporté précédemment, ceci se produit lorsque le matériau est à l'état saturé. Dans ces conditions, la pression de vapeur p_v est donc égale à la pression de vapeur saturante p_{vs} . On obtient alors :

$$\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln \left(\frac{p_v}{p_{vs}} \right) = p_l - p_{atm} \quad \text{I-27}$$

Et d'après la définition de l'humidité relative :

$$\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln h = p_l - p_{atm} \quad \text{I-28}$$

En combinant cette relation avec celle définissant la pression capillaire, il vient :

$$\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln h = -p_c + p_g - p_{atm} \quad \text{I-29}$$

Or généralement, la pression de la phase gazeuse à l'intérieur du système poreux est supposée constante et égale à la pression atmosphérique ($p_g = p_{atm}$). Il reste finalement :

$$\rho_l \frac{RT}{M_v} \ln h = -p_c \quad \text{I-30}$$

- *Cas où le pore est accessible à ses deux extrémités*

Si le pore est accessible par ses deux extrémités, la condensation a lieu sans formation de ménisque. L'équation (I-14) devient :

$$\ln h = - \frac{\sigma M_v}{\rho_l R T r_k} \quad \text{I-31}$$

Maekawa et al. [Maekawa et *al.*, 2009] décrivent le processus de transport de l'humidité dans un milieu poreux en cinq étapes principales. Pour simplifier, les auteurs schématisent le milieu poreux à l'aide d'un pore pourvu d'un col à chaque extrémité (Figure I-14).

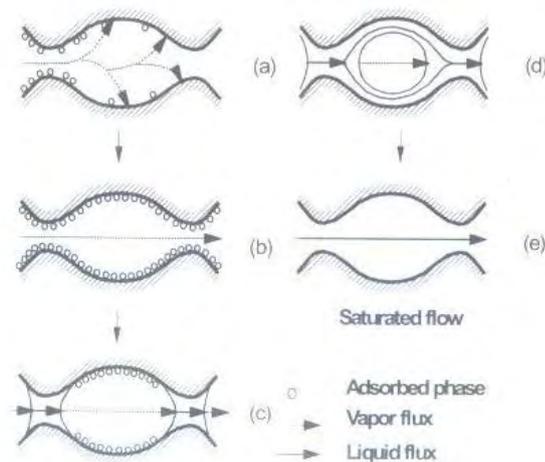


Figure I-14 : Mécanismes de l'adsorption dans un pore idéalisé [Maekawa et *al.* 2009]

Le processus commence par l'adsorption des molécules d'eau à la surface du pore. Tant qu'une couche complète d'eau n'est pas formée (monocouche), aucun flux de vapeur ne peut avoir lieu. Dans les conditions d'équilibre, l'épaisseur de la couche adsorbée dépend de la vapeur d'eau dans le pore. Dès lors qu'un flux de vapeur, se comportant comme un gaz parfait, s'établit, la condensation au niveau des cols du pore augmente. Dans ce cas, le système devient imperméable aux gaz inertes mais perméable à la vapeur d'eau à travers un processus de distillation. On assiste alors en plus du flux de vapeur à un début d'écoulement liquide entre les films d'eau adsorbée en surface dont l'épaisseur devient substantielle. Il s'agit là d'une transition vers la dernière phase, pour laquelle la pression de vapeur augmente à un point tel que l'on a de l'eau condensée dans le pore qui devient saturé.

I.B.2.1.3 Mécanismes de la désorption

La désorption est le processus inverse de l'adsorption, pour lequel les molécules adsorbées se détachent du solide poreux. La désorption, se produit lorsque le solide est soumis à une ambiance où règne une humidité relative inférieure à celle de son humidité relative interne. Dans le cas des matériaux cimentaires, on peut également parler de séchage. Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] identifie quatre modes de transport de l'humidité, suivant l'humidité relative de l'air ambiant. A saturation, tout le réseau poreux est rempli d'eau liquide et cette phase « capillaire » est continue. Dès que les pores se désaturent en surface, il règne des gradients de pression liquide entre la surface et le cœur du système poreux. Aux fortes humidités, les mouvements hydriques se font donc par perméation de la phase liquide. La perméabilité à l'eau liquide ainsi que la continuité de la phase liquide sont mises en jeu dans le processus. Pour les HR intermédiaires, la phase liquide devient discontinue. Le transfert d'humidité est alors possible grâce aux phénomènes d'évaporation-condensation mettant en jeu le processus de diffusion gazeuse. C'est cette diffusion gazeuse qui devient prépondérante aux basses HR pour lesquelles, seule la couche d'eau adsorbée subsiste, l'eau condensée n'étant plus présente. Xi et *al.* [Xi et *al.*, 1994b] distinguent la diffusion Knudsen due aux collisions entre les molécules d'eau entre elles et avec la paroi des pores ainsi que la diffusion surfacique des molécules d'eau de la couche adsorbée. Ces différents types de transfert d'humidité sont illustrés sur la Figure I-15:

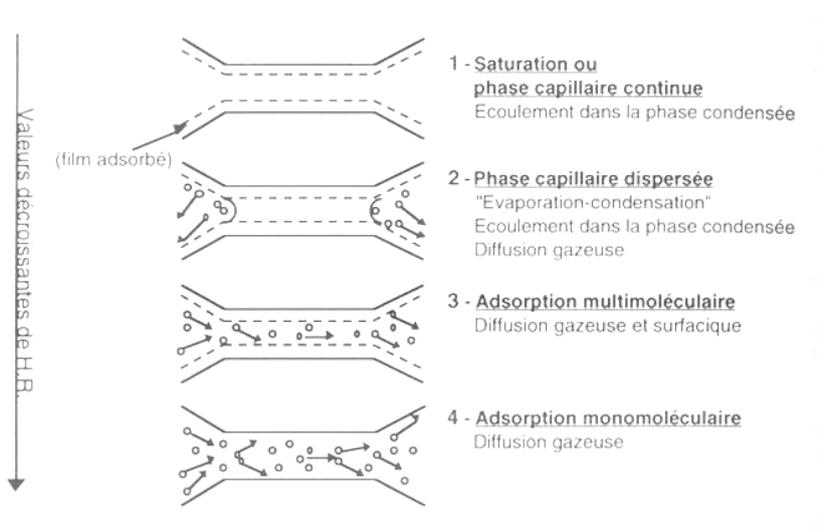


Figure I-15 : Illustration des quatre types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique suivant l'humidité relative de l'air ambiant [Baroghel Bouny, 1994]

I.B.2.1.4 Description des modes de transfert de l'humidité

Avant de passer en revue les différentes approches utilisées pour la modélisation des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires, nous allons décrire les deux modes de transport de l'humidité évoqués précédemment : la perméation et la diffusion.

I.B.2.1.4.1 La perméation

La perméation désigne l'écoulement d'un fluide sous gradient de pression à travers un matériau. Elle est gouvernée par la relation de Darcy qui exprime la proportionnalité entre la vitesse de filtration du fluide à travers le solide (ou vitesse de Darcy) et le gradient de pression.

$$\vec{V} = -\frac{K}{\eta} \overrightarrow{\text{grad}P} \quad \text{I-32}$$

Le coefficient de proportionnalité met en jeu deux grandeurs : la perméabilité intrinsèque $K(\text{m}^2)$ du milieu poreux et la viscosité dynamique η (Pa.s) du fluide.

La relation suppose que le régime d'écoulement est laminaire dans les pores du matériau et que le fluide est inerte vis à vis du matériau. Ce qui n'est pas le cas de l'eau, pourtant classiquement utilisé pour les mesures de perméabilité au liquide. En effet, l'eau peut réhydrater le ciment n'ayant pas encore réagi et modifier également localement les équilibres chimiques (dissolution/précipitation). Par ailleurs, la mesure directe de la perméabilité à l'eau sur des matériaux peu perméables comme les matériaux cimentaires peut s'avérer difficile. Pour ces raisons, nous préférons utiliser pour nos essais l'éthanol qui par ailleurs permet d'atteindre un régime permanent rapidement [Loosveldt et al., 2002]. Loosveldt et al. trouvent un rapport variant de 4 à 69, entre la perméabilité mesurée à l'éthanol K_e et celle mesurée à l'eau K_l . Par contre, ils constatent que les mesures à l'éthanol donnent des résultats très proches avec celles au gaz K_g . Le gaz étant un fluide compressible, le débit volumique Q (m^3/s) varie au sein de l'éprouvette. En considérant la conservation de débit massique en régime permanent, la perméabilité est calculée par la relation (I-33) dans laquelle $L(\text{m})$ désigne l'épaisseur de l'échantillon.

$$K = \frac{2\eta Q P_s L}{A(P_e^2 - P_s^2)} \quad \text{I-33}$$

P_e et P_s sont respectivement les pressions d'entrée et de sortie du gaz à l'amont et à l'aval de l'éprouvette (Pa).

La perméabilité intrinsèque au gaz K_g est définie comme étant celle obtenue sur un matériau totalement sec au moment de l'essai pour une pression infinie [Klinkenberg, 1941]. En effet, la perméabilité au gaz dépend entre autres, du degré de saturation du matériau. L'accessibilité au réseau est donc maximale quand celui-ci est sec. Pour en rendre compte, on utilise la notion de perméabilité relative k_{rg} définie comme étant le rapport entre la perméabilité mesurée pour un état de saturation donné et la perméabilité intrinsèque.

D'autre part, l'expérience montre que la perméabilité au gaz augmente lorsque la pression appliquée à l'entrée de l'échantillon diminue. En fait, la loi de Darcy ne s'applique pas correctement aux matériaux cimentaires car les écoulements dans les pores ne sont pas totalement laminaires à cause des collisions entre les molécules de gaz et leurs parois. Ceci constitue l'écoulement moléculaire s'expliquant par le fait que le libre parcours moyen des molécules de gaz est de l'ordre de grandeur des diamètres des pores des hydrates, voire supérieur. Cet effet de « surplus » de perméabilité est d'autant plus marqué que la pression diminue, le libre parcours moyen des molécules étant inversement proportionnel à cette dernière. La perméabilité mesurée à une pression donnée et pour un degré de saturation donné n'est donc qu'apparente. Klinkenberg propose une approche permettant de déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau en supposant donc que la part de l'écoulement moléculaire augmente linéairement avec l'inverse de la pression P_m définie comme étant la moyenne entre la pression à l'entrée P_e et en sortie P_s du matériau. Nous avons la relation :

$$K = K_g \left(1 + \frac{\Gamma}{P_m} \right) \quad \text{I-34}$$

$$P_m = \frac{P_e + P_s}{2} \quad \text{I-35}$$

Γ est un coefficient empirique déterminé expérimentalement à partir de la courbe $K=f(1/P_m)$ qui traduit la contribution moléculaire à l'écoulement .

La perméabilité est un paramètre fondamental caractérisant les propriétés de transfert à travers un matériau poreux. La détermination (directe ou indirecte) de ce paramètre s'avère donc indispensable pour la modélisation de la structure poreuse d'un matériau cimentaire qui sera entreprise dans le cadre de ce travail. La perméabilité intervient également dans la

modélisation des transferts hydriques comme il sera détaillé dans le paragraphe (I.B.2.1.6) . De nombreux modèles liant la perméabilité à la structure poreuse des matériaux cimentaires ont été développés. L'approche basée sur le développement d'un modèle physique de réseau poreux pour déterminer la perméabilité à l'eau est utilisée par divers auteurs tels que [Breysse et Gérard, 1997], [Ait Mokhtar et al, 2001], [Amiri et al, 2005]. Ces différents modèles, établis sur la base de résultats de porosimétrie mercure, présentent cependant l'inconvénient de mettre en œuvre des paramètres qui sont difficiles voire impossibles à estimer tels que la tortuosité ou la constrictivité. Leurs auteurs sont ainsi contraints de faire certaines considérations empiriques. On peut également citer le modèle de Carman Kozény ainsi que le modèle XDQ développé par Xu et al [Xu et *al.*, 1997]. La modélisation proposée par Carman Kozény assimile le volume des vides intergranulaires à un canal de section constante et dont la surface latérale équivaut à la surface externe des grains. Le modèle XDQ est un modèle décrivant le réseau poreux avec une large distribution de taille de pores sur la base d'une structure de percolation multiéchelle.

Un modèle simple développé par Dullien [Dullien, 1979] pour les écoulements dans les matériaux consolidés peut être également mise en œuvre pour prédire la perméabilité à l'eau des bétons. Il s'agit d'assimiler la structure poreuse à des tubes cylindriques identiques rectilignes ou tortueux dont les rayons sont égaux aux valeurs modales de la distribution de taille des pores obtenues au porosimètre à mercure. La perméabilité est calculée en écrivant que le débit volumique traversant le matériau est égal à la somme des débits traversant les vides. On obtient l'expression (I-36) dans laquelle i désigne le nombre de modes de la répartition de taille des pores. r_i , ϕ_i et τ_i sont respectivement les valeurs du rayon moyen, de la porosité et de la tortuosité associés à chaque mode.

$$K_l = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\phi_i r_i^2}{\tau_i^2} \quad \text{I-36}$$

L'application de ce modèle sur pâtes de ciment dont la porosité est répartie entre les pores capillaires et les pores des hydrates a permis à [Ollivier et Torrenti, 2008] de mettre en évidence le rôle prépondérant de la porosité capillaire interconnectée dans la perméabilité. [Aligizaki, 2006] explique cela par la grande affinité entre les molécules d'eau et la surface du gel entraînant une faible contribution du mouvement de l'eau dans les pores du gel à la perméabilité de la pâte de ciment.

Le modèle de Katz Thompson basé sur la théorie de la percolation, développé à l'origine pour les matériaux rocheux, est également adopté par de nombreux chercheurs tels que [El Dieb et Hooton, 1994], [Baroghel Bouny, 1994], [Christensen et *al.*, 1996], [Tumidajski et Lin, 1998], [Thiery et *al.*, 2001], [Nokken et Hooton, 2008]. Le modèle, valable uniquement pour une distribution unimodale de taille de pores, est basé sur une expression faisant intervenir le diamètre critique d_c défini comme étant le diamètre à partir duquel le réseau poreux devient connecté. Le facteur de formation, correspondant au rapport entre la conductivité du matériau σ et celle de la solution porale σ_0 , est aussi mis en jeu. La difficulté dans l'utilisation du modèle de Katz Thompson réside notamment dans l'estimation de ce facteur de formation. Certains auteurs [Cui et Cahyadi, 2001], [Zheng et Zhou, 2008] associent cette relation de Katz Thompson à un modèle qui considère une structure poreuse avec deux phases : l'une à haute perméabilité (pores capillaires) et l'autre à faible perméabilité constituée par les pores du gel, les hydrates et les particules non hydratées.

$$K_l = \frac{1}{226} d_c^2 \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad \text{I-37}$$

Coussy et al [Coussy et *al.*, 2001] ont quant à eux évalué la valeur de la perméabilité à l'eau des bétons à partir de leur cinétique de séchage associée à un modèle de transfert hydrique. Enfin, une étude critique et comparative de la performance des différents modèles évoqués précédemment a été réalisée par Daian [Daian, 2001] sur les bases de données obtenues par différents laboratoires. Des extensions et/ou combinaisons y sont notamment proposées.

1.B.2.1.4.2 La diffusion

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de gradients de concentration. Le fluide tend à se déplacer depuis un endroit de plus haute densité vers un endroit de moindre densité. Le flux, proportionnel au gradient de concentration, s'écrit phénoménologiquement d'après la première loi de Fick (I-38) :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}} c \quad \text{I-38}$$

J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$): flux massique de fluide diffusant par unité de temps et de surface

D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$): diffusivité

c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$): concentration en fluide diffusant

Dans le cas de la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, la loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J}_v = -D_{v0} \overrightarrow{\text{grad}c_v} \quad \text{I-39}$$

J_v ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$): flux massique de vapeur d'eau

D_{v0} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$): diffusivité moléculaire libre de la vapeur d'eau dans l'air

c_v (kg.m^{-3}): concentration en vapeur d'eau de l'air

En considérant l'air comme un gaz parfait, la concentration c_v peut être exprimée en fonction de la pression partielle de vapeur p_v . La loi de Fick devient alors :

$$\vec{J}_v = -D_{v0} \frac{M_v}{RT} \overrightarrow{\text{grad}p_v} \quad \text{I-40}$$

Lors du processus de désorption décrit dans le paragraphe précédent, c'est la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse d'un milieu poreux non saturé qui intervient. La relation précédente s'écrit :

$$\vec{J}_v = -D_v \frac{M_v}{RT} \overrightarrow{\text{grad}p_v} \quad \text{I-41}$$

D_v ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est la diffusivité de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse.

1.B.2.1.5 Les isothermes de sorption/désorption d'eau

L'isotherme de sorption désigne la courbe donnant le degré de saturation S_r (ou la teneur en eau w) du matériau en fonction de l'humidité relative de l'ambiance extérieure, lorsque la phase liquide et la phase gazeuse sont à une température donnée, en équilibre thermodynamique au sein du réseau poreux. Expérimentalement, deux courbes distinctes sont obtenues suivant que l'on procède par humidités relatives décroissantes (isotherme de désorption) ou par humidités relatives croissantes (isotherme d'adsorption). Les cycles d'adsorption-désorption font donc apparaître un phénomène d'hystérésis (Figure I-16).

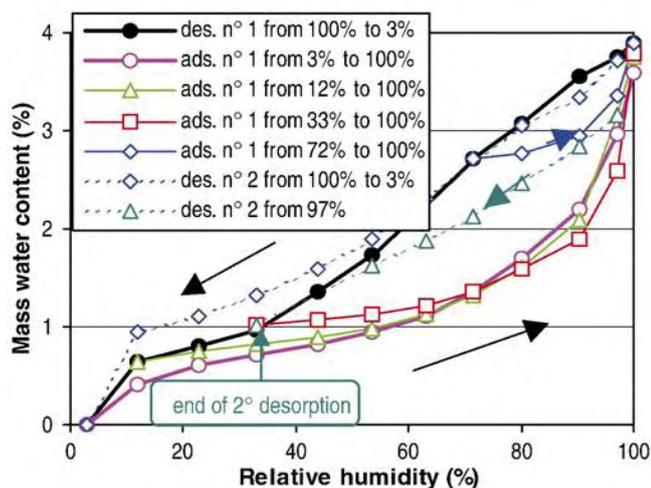


Figure I-16 : Cycles d'adsorption/désorption sur béton à base de CEMI à E/C=0,43 [Baroghel Bouny, 2007a]

Comme nous le verrons dans le Paragraphe (I.B.2.1.6), les isothermes sont des paramètres nécessaires dans la modélisation des transferts hydriques. Elles constituent également des données fondamentales pour la caractérisation hydrique et texturale du matériau. En effet, ces courbes donnent accès à des paramètres pertinents susceptibles d'être reliés au comportement mécanique, aux déformations différées ou à la durabilité du béton des ouvrages [Baroghel Bouny, 1994]. Le présent paragraphe est consacré à l'étude des isothermes dont la modélisation s'avère indispensable dans la description du processus de cicatrisation. En effet, les modifications microstructurales au niveau de la zone avoisinant la fissure (associées à la décalcification et à la carbonatation) entraînent une évolution des propriétés de transfert. La modélisation des isothermes est alors associée au modèle physique de réseau poreux qui prend en compte l'évolution de la structure poreuse. L'hystérésis doit être considéré dans le modèle afin de pouvoir l'adapter à des situations mettant en jeu des cycles de séchage-humidification quelconques. Après un passage en revue des hypothèses émises concernant les origines du phénomène, nous allons analyser les différents modèles proposés dans la littérature qui décrivent la structure poreuse et permettent de simuler les isothermes, avec notamment la prise en compte de cet effet d'hystérésis.

I.B.2.1.5.1 Origines de l'hystérésis

Aligizaki [Aligizaki, 2006] expose dans son ouvrage les différents types d'hystérésis : classification de de Boer [de Boer, 1958] et classification IUPAC [Sing et al., 1985] (Figure I-17) ainsi que les théories émises concernant l'origine de l'hystérésis.

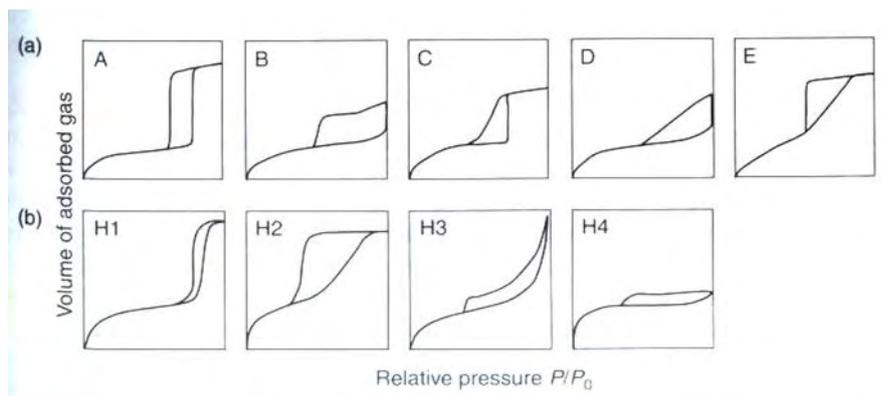


Figure I-17 : Différents types d’hystérésis : (a) Classification proposée par [de Boer, 1958] – (b) Classification IUPAC

L’auteur y évoque entre autres McBain [McBain, 1935] et Brunauer et al. [Brunauer et al., 1967]. Mc Bain explique l’hystérésis par la présence de pores en forme de bouteille d’encre dont la partie large est remplie aux fortes humidités relatives mais ne peut être vidangée lors de la désorption que lorsque la partie étroite est elle-même vidangée aux faibles humidités relatives. Brunauer et al. font quant à eux l’hypothèse que pour un même pore, la condensation capillaire et l’évaporation ont lieu pour des humidités relatives différentes. Sur la base de résultats d’essais d’adsorption d’azote, Aligizaki déduit que la forme de la boucle d’hystérésis obtenue sur pâtes de ciment est de type B ou D selon la classification de de Boer ou de type H3 selon la classification IUPAC. Ceci traduit le fait que les pores sont constitués de larges capillaires à cols étroits ou bien sont de forme aplatie ; la représentation de la structure du gel de C-S-H en feuillets permettant effectivement d’obtenir ces pores aplatis. Baroghel Bouny, [Baroghel Bouny, 2007a] en réalisant plusieurs cycles de séchage-humidification à différents paliers d’humidité relative compris entre 3% HR et 100% HR sur différents matériaux cimentaires, déduit que l’hystérésis est présente sur toute cette plage d’humidité relative. Significative dans la plage d’humidité relative comprise entre 33% HR et 100% HR, l’auteur l’attribue cette étendue à la différence de mécanisme entre les processus de condensation et d’évaporation au niveau des pores à cause de leur forme ou de la possible présence de différentes formes à l’interface liquide-vapeur. Par contre, pour les faibles HR ($h < 33\%$), une modification de la microstructure due au départ d’eau fortement liée aux C-S-H expliquerait l’hystérésis. Les autres causes possibles évoquées par l’auteur sont la présence de « pores bouteille d’encre multi-échelle » ou encore les « effets cinétiques » qui compliquent et retardent l’établissement de l’équilibre surtout dans la plage médiane de HR où le transport de l’humidité est plus lent à cause de la discontinuité de la phase liquide. Toujours selon Baroghel Bouny, l’hystérésis est un phénomène à court terme correspondant à un état

thermodynamiquement instable et devrait s'atténuer et disparaître après une certaine période de temps fonction de la température et de la plage d'humidité relative : ce que confirme d'ailleurs d'autres chercheurs tels que Ishida et al [Ishida et *al.*, 2007] [Maekawa et *al.*, 2009] évoquant une dispersion graduelle de l'eau dans les pores bouteilles d'encre sous l'effet de la température. Dans une récente publication, Poyet [Poyet, 2009] fait appel à la chaleur mise en jeu lors du processus d'adsorption pour expliquer l'effet de la température sur l'isotherme de première désorption : l'adsorption étant un processus exothermique, une augmentation de la température l'entraverait en provoquant une diminution du nombre de molécules adsorbées et donc de la teneur en eau. A l'inverse, c'est le processus de désorption qui va être favorisé. Brue [Brue, 2009] a également étudié l'influence de la température sur l'isotherme de désorption. Les courbes de la Figure I-18 sont les isothermes obtenues par l'auteur à 20°C, 50°C et 80°C. Pour expliquer ces résultats, Brue met en avant les effets possibles de la température sur les transferts hydriques : diminution du rayon de pore vidangé pour une même valeur de l'humidité relative d'après (I-19), diminution de la viscosité de l'eau favorisant la perméation liquide aux fortes HR, amplification des transports en phase gazeuse engendrée par des gradients de pression plus importants et par l'activation de l'agitation thermique des molécules gazeuses.

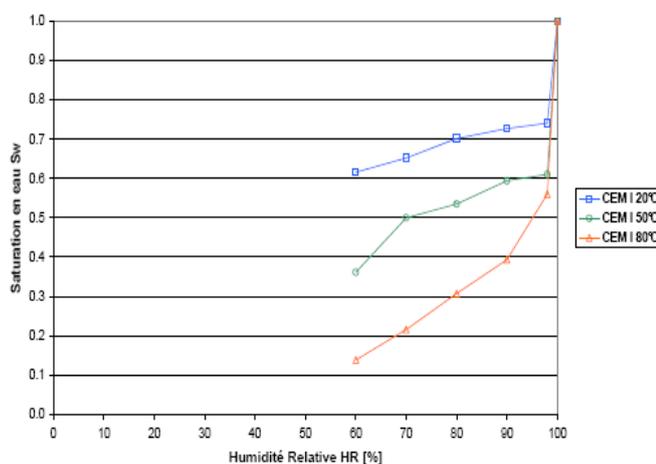


Figure I-18 : Isothermes de désorption sur bétons à base de CEMI obtenues à 20°C, 50°C et 80°C [Brue 2009]

Espinosa et Franke [Espinosa et Franke, 2006a] expliquent l'hystérésis par le fait que lorsque les pores, supposés cylindriques, sont accessibles par deux extrémités, les rayons de pores concernés par la condensation capillaire et la désorption ne sont pas les mêmes pour une valeur de l'humidité relative donnée. En effet, la condensation capillaire prend place sans qu'il y ait formation de ménisque à l'interface liquide-vapeur (interface cylindrique). En

revanche, des ménisques apparaissent avant que la désorption n'ait lieu. Dans le cas où les pores ne sont accessibles que par une extrémité, un ménisque se forme à l'interface liquide-vapeur à la fois au moment de la condensation capillaire et de la désorption ; les rayons de pores concernés par les deux processus sont alors les mêmes empêchant ainsi l'apparition de l'hystérésis. Les auteurs associent également l'hystérésis à une modification de la structure poreuse liée au mode de séchage (par étuvage à 105°C ou par lyophilisation) pour obtenir la masse sèche à la fin de la désorption ainsi qu'à l'influence du degré d'hydratation du ciment qui continue à évoluer au cours des essais.

1.B.2.1.5.2 Modélisation des isothermes de sorption/désorption d'eau à partir de modèles physiques de réseau poreux

Les modèles déjà développés, décrivant l'espace poreux et permettant de simuler les transferts hydriques sont peu nombreux, notamment en ce qui concerne les matériaux cimentaires. Parmi eux, certains n'intègrent pas l'effet d'hystérésis. Philippi et Souza, [Philippi et Souza, 1997] présentent par exemple un modèle géométrique à 3 échelles de la structure poreuse du mortier de ciment et de chaux pour étudier l'influence du modèle sur la simulation de la rétention et du transfert d'humidité. Bary [Bary, 2006] met en œuvre un modèle de réseau poreux basé sur la distribution de la taille des pores pour décrire les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires. C'est un modèle probabiliste qui assimile la porosité à un système de sphères se chevauchant et avec lequel il relie le degré de saturation à la taille des pores. La relation obtenue est ensuite associée l'équation de Kelvin-Laplace pour retrouver l'isotherme. D'une manière générale, quand l'hystérésis est pris en compte, le principe de base est tout le temps le même, à savoir qu'un pore est supposé saturé si son rayon est inférieur à celui obtenu par l'équation de Kelvin-Laplace. Par la même occasion, les pores de taille supérieure au pore considéré mais ne pouvant se vidanger que par le biais de ce dernier sont également remplis d'eau. La différence entre les approches proposées se situe essentiellement au niveau de la représentation de l'espace poreux et donc de la mise en œuvre du modèle. Un modèle probabiliste de réseau poreux 2D multi échelle est par exemple proposé par Carmeliet et al. [Carmeliet et al., 1999]. Même si leur modèle parvient à reproduire correctement l'hystérésis, il n'a été développé que pour des matériaux avec une large distribution de taille des pores, composée de deux familles. La première est choisie avec un rayon équivalent supérieur ou égal à 1000 nm et la seconde avec un rayon équivalent situé entre 1 et 1000 nm ; ce qui n'est pas tout à fait le cas des matériaux cimentaires. Leur modèle de réseau poreux 3D est quant à lui constitué de deux entités : les sites (cavités sphériques)

interconnectés par des liens (pores de forme cylindrique), ayant chacune leur propre distribution de taille est également largement utilisé [Ramirez Cuesta *et al.*, 2001] [Lopez *et al.*, 2001]. D'autres types d'approches mettent en jeu la notion de morphologie mathématique (description de forme) [Hilpert *et al.*, 2003] [Ahrenholz *et al.*, 2008]. Cependant, pour ces modèles dont la liste n'est bien sûr pas exhaustive, on ignore leur pertinence vis-à-vis des matériaux cimentaires car ils ont été testés sur d'autres types de matériaux. Concernant les modèles développés pour les matériaux cimentaires, Quenard et Sallee [Quenard et Sallee, 1992] abordent l'étude des mécanismes de transfert de la vapeur d'eau dans les matériaux microporeux en utilisant une approche hiérarchisée à trois niveaux : niveau microscopique (échelle du pore considéré cylindrique), niveau de la microstructure (représentation simplifiée de la microstructure à partir de modèles de réseau avec une topologie bien définie en distribuant aléatoirement les pores élémentaires cylindriques sur des réseaux plans) et niveau mésoscopique. L'ensemble permet l'estimation des isothermes de sorption ainsi que de la perméabilité à la vapeur. Dans leur simulation, l'effet d'hystérésis est pris en compte par le fait qu'un pore ne peut se désaturer que s'il a un accès à un chemin continu d'air connecté à l'accès du réseau, ceci pour intégrer l'effet bouteille d'encre qui est accentué d'autant plus que le réseau poreux est mal connecté. Cependant, outre le fait que les résultats du modèle n'ont pas été confrontés à des résultats expérimentaux pour vérifier sa pertinence, il a été uniquement éprouvé pour un cycle mettant en jeu une désorption jusqu'à l'état sec. Espinosa et Franke [Espinosa et Franke, 2006b] développent une méthode pour prédire les isothermes de pâtes de ciment et de mortiers en associant un modèle thermodynamique d'adsorption moléculaire dans les matériaux poreux avec un modèle de pore cylindrique incluant les pores bouteilles d'encre pour considérer leur influence sur l'effet d'hystérésis. Ishida *et al.* [Ishida *et al.*, 2007], [Maekawa *et al.*, 2009] proposent une modélisation des transferts hydriques en tenant compte de l'effet de la température. Aux équations de conservation de masse d'eau et de chaleur qu'ils utilisent pour décrire les transferts, est associé un modèle de distribution de taille des pores (distribution de Rayleigh Ritz) pouvant rendre compte de l'effet d'hystérésis afin de simuler les isothermes de sorption et de désorption. Pour cela, une saturation résiduelle notée S_{ink} qui subsiste dans les pores supposés déjà drainés (effet bouteille d'encre) est considérée sur la distribution de taille des pores comme il est montré sur la Figure I-19, S_{ink} est estimée à partir de la densité de probabilité de connexion par effet bouteille d'encre, d'un pore de rayon r à un pore de taille inférieure r_c . Ishida *et al.*, définissent cette densité de probabilité comme étant le rapport entre le volume des pores de rayon inférieur à r_c et le volume des pores de rayons inférieur à r .

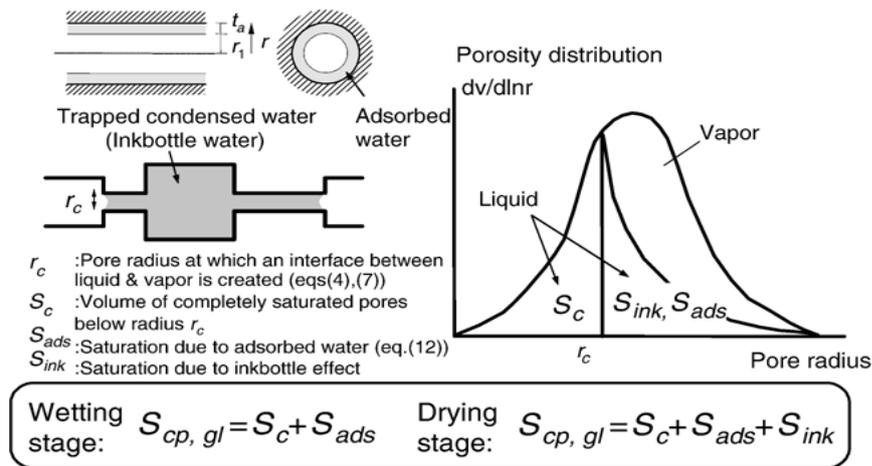


Figure I-19 : Modélisation de l'hystérésis d'après [Ishida et al., 2007][Maekawa et al., 2009]

I.B.2.1.6 Modélisation des transferts hydriques

I.B.2.1.6.1 Hypothèses de base

La modélisation des transferts hydriques a fait l'objet de nombreuses contributions pour ne citer que [Sherwood, 1929], [Ceaklske et Hougen, 1937], [Philip et De Vries, 1957], [Luikov, 1966], [Crausse, 1983], [Moyné, 1987], [Mainguy, 1999], [Baroghel Bouny et al., 1999], [Verdier, 2001], [Monlouis Bonnaire, 2003], [Ishida et al., 2007], [Thiery et al., 2007a] [Maekawa et al., 2009]... Nous allons essayer de présenter dans ce paragraphe, une approche synthétisant les différents travaux portant sur le sujet.

Les modèles de transferts hydriques, qui concernent généralement le séchage, ont été établis sur la base des hypothèses classiques suivantes :

- La phase gazeuse est composée d'un mélange de deux gaz parfaits qui sont l'air sec de pression partielle p_a et la vapeur d'eau de pression partielle p_v . La pression totale p_g du mélange considéré comme idéal vaut :

$$p_g = p_a + p_v \quad \text{I-42}$$

Les concentrations en vapeur d'eau C_v et en air sec C_a de la phase gazeuse sont égales à leur fraction molaire. D'où :

$$\begin{cases} C_v = \frac{p_v}{p_g} \\ C_a = \frac{p_a}{p_g} \end{cases} \quad \text{I-43}$$

- Le squelette solide est considéré comme indéformable
- La phase liquide est incompressible et constituée d'eau pure. Cette hypothèse est bien évidemment abusive dans le cas des matériaux cimentaires.
- Les forces de gravité n'interviennent pas
- Les transferts hydriques sont isothermes (généralement à 20°C)

I.B.2.1.6.2 Equations constitutives du modèle

La base de la modélisation du séchage repose sur les équations de conservation de masse des trois constituants présents dans le milieu poreux : l'eau liquide (l), la vapeur d'eau (v) et l'air sec (a) [Mainguy, 1999], [Baroghel Bouny et al., 1999], [Thiery et al., 2007a]. L'approche donnée ici et dont découlent les équations suivantes est une approche macroscopique pour des milieux poreux continus et homogènes.

$$\begin{cases} \frac{\partial m_l}{\partial t} = -div \vec{w}_l - \dot{m} \\ \frac{\partial m_v}{\partial t} = -div \vec{w}_v + \dot{m} \\ \frac{\partial m_a}{\partial t} = -div \vec{w}_a \end{cases} \quad \text{I-44}$$

m_i désigne la masse du constituant i (par unité de volume) dont le flux massique correspondant est \vec{w}_i ($i= l, v$ ou a). Les opérateurs divergence portant sur les flux massiques correspondent aux échanges de masse avec l'extérieur. Enfin, un terme source \dot{m} représentant les phénomènes d'évaporation-condensation est pris en considération. Le flux massique \vec{w}_i de chaque constituant i est égal au produit de sa masse m_i par sa vitesse v_i .

$$\vec{w}_i = m_i \vec{v}_i \quad \text{I-45}$$

La masse de chaque constituant peut être exprimée en fonction de la porosité totale connectée \emptyset , de la saturation en eau liquide S_r et de sa masse volumique ρ_i .

$$\begin{cases} m_l = \rho_l \emptyset S_r \\ m_v = \rho_v \emptyset (1 - S_r) \\ m_a = \rho_a \emptyset (1 - S_r) \end{cases} \quad \text{I-46}$$

La vapeur d'eau et l'air sec étant considérés comme des gaz parfaits, on peut écrire que :

$$m_j = \rho_j \phi (1 - S_r) = \frac{p_j M_j}{RT} \phi (1 - S_r) \quad (j = v \text{ ou } a) \quad \text{I-47}$$

I.B.2.1.6.3 Equation de transport de l'eau liquide

Le transport de l'eau liquide est supposé du aux gradients de pression liquide et donc gouverné par la loi de Darcy, qui s'écrit en conditions non saturées :

$$\vec{V}_l = \phi S_r \vec{v}_l = -\frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad} p_l} \quad \text{I-48}$$

\vec{V}_l désigne la vitesse de Darcy. K_l est la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide, de viscosité dynamique η_l . Notons que pour la modélisation des transferts hydriques, les valeurs de perméabilité mesurées avec un fluide inerte ne peuvent être utilisées en raison justement des interactions physico-chimiques (dissolution-précipitation, forces d'interaction) qui subsistent entre l'eau et la matrice cimentaire. Par contre, il paraît tout à fait légitime d'utiliser les valeurs de perméabilité mesurées avec un fluide inerte pour la caractérisation de la structure poreuse.

Le terme k_{rl} est la perméabilité relative à la phase liquide. Elle vient corriger la perméabilité intrinsèque de la diminution du taux de saturation du matériau et joue le rôle de résistance à la perméation. Sa valeur est comprise entre 0 et 1. En combinant les équations (I-47) et (I-48), le flux massique d'eau liquide \vec{w}_l peut s'écrire :

$$\vec{w}_l = -\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad} p_l} \quad \text{I-49}$$

I.B.2.1.6.4 Equation de transport des constituants gazeux

Le flux massique de chaque constituant gazeux j ($j=v$ ou a) est attribué aux gradients de pression de gaz (flux convectif \vec{w}_j^c) ainsi qu'aux gradients de concentration du constituant gazeux en question (flux diffusif \vec{w}_j^d). On a :

$$\vec{w}_j = \vec{w}_j^c + \vec{w}_j^d \quad \text{I-50}$$

Les flux convectifs sont gouvernés par la loi de Darcy qui s'écrit en conditions non saturées :

$$\vec{V}_j = \phi(1 - S_r)\vec{v}_j = -\frac{K_g}{\eta_g} k_{rg} \overrightarrow{grad} p_g \quad \text{I-51}$$

\vec{V}_j désigne la vitesse de Darcy. K_g est la perméabilité intrinsèque au gaz de viscosité dynamique η_g .

Le terme k_{rg} est la perméabilité relative à la phase gazeuse déjà évoquée plus haut. Comme la perméabilité relative à la phase liquide k_{rl} , elle est également comprise entre 0 et 1 et est décrite dans le paragraphe suivant.

La relation (I-51) utilisée par [Mainguy, 1999] et [Baroghel Bouny et *al.*, 1999] ne prend pas en compte la part du mouvement de la phase gazeuse liée à l'écoulement moléculaire. Une correction est apportée par [Thiery et *al.*, 2007a] d'après le modèle de Klinkenberg (I-34) :

$$\vec{V}_j = \phi(1 - S_r)\vec{v}_j = -\frac{K_g}{\eta_g} \left(k_{rg} + \frac{\Gamma}{p_g}\right) \overrightarrow{grad} p_g \quad \text{I-52}$$

En combinant les équations (I-47) et (I-52), le flux convectif \vec{w}_j^c du constituant gazeux j peut s'écrire :

$$\vec{w}_j^c = -\frac{p_j M_j K_g}{RT \eta_g} \left(k_{rg} + \frac{\Gamma}{p_g}\right) \overrightarrow{grad} p_g \quad \text{I-53}$$

Les flux diffusifs \vec{w}_j^d sont gouvernés par la loi de Fick. D est le coefficient de diffusion apparent du béton pour le mélange « vapeur d'eau + air sec » :

$$\vec{w}_j^d = -\frac{p_j M_j}{RT} D \overrightarrow{grad} \left(\frac{p_j}{p_g}\right) = -\frac{p_j M_j}{RT} D \overrightarrow{grad} C_j \quad \text{I-54}$$

En combinant les équations (I-53) et (I-54), le flux massique de chacun des constituants gazeux est donnée par :

$$\vec{w}_j = -\frac{p_j M_j K_g}{RT \eta_g} \left(k_{rg} + \frac{\Gamma}{p_g}\right) \overrightarrow{grad} p_g - \frac{M_j p_g}{RT} D \overrightarrow{grad} C_j \quad \text{I-55}$$

I.B.2.1.6.5 Identification des paramètres de séchage

Les pressions d'eau liquide p_l et de gaz p_g sont liées par la pression capillaire p_c qui dépend de l'humidité relative (I-30). A partir de l'isotherme de désorption, il est donc possible d'exprimer la pression capillaire en fonction du degré de saturation. La courbe correspondante est appelée courbe de pression capillaire (Figure I-20). Van Genuchten [Van Genuchten, 1980] propose une équation de cette courbe pour les sols dans laquelle a_v et m sont des paramètres de calage.

$$p_c(S_r) = a_v \left[S_r^{\frac{1}{m}} - 1 \right]^{1-m} \quad \text{I-56}$$

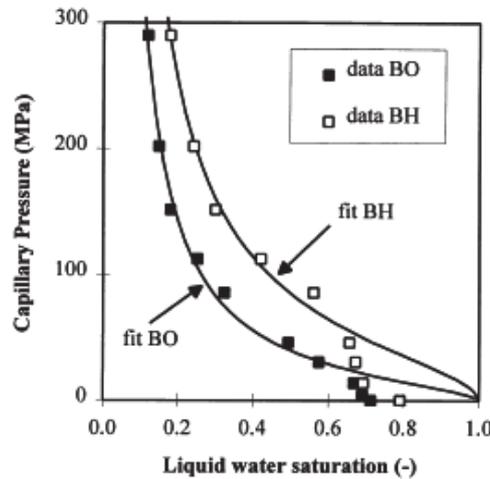


Figure I-20 : Courbes de pression capillaire sur un béton ordinaire (BO) et un béton à haute performance (BH) d'après [Baroghel Bouny et al., 1999]

Les perméabilités relatives au liquide k_{rl} et au gaz k_{rg} sont classiquement approchées par les relations obtenues par Van Genuchten [Van Genuchten, 1980] à partir du modèle de Mualem [Mualem, 1976] (cf. IV-24 et IV-25). Ce modèle est basé sur la donnée des courbes de rétention d'eau du sol que Van Genuchten a proposé d'écrire analytiquement (cf. I-56). Le paramètre m est le même que celui utilisé pour la courbe de pression capillaire :

$$k_{rl}(S_r) = S_r^{0,5} \left[1 - \left(1 - S_r^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad \text{I-57}$$

$$k_{rg}(S_r) = (1 - S_r)^{0,5} \left(1 - S_r^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \quad \text{I-58}$$

Cette expression de k_{rl} selon Van Genuchten a été récemment validée par Leech et al. [Leech et al., 2008] en comparant les profils hydriques obtenus d'une part par RMN et d'autre part par la résolution semi-analytique de l'équation de diffusion modélisant le flux hydrique. D'autres auteurs [Monlouis Bonnaire, 2003] [Wardeh et Perrin, 2006] adoptent des expressions de k_{rl} et k_{rg} légèrement différentes de celles données par les relations (I-57) et (I-58).

$$k_{rl}(S_r) = S_r^{5,5} \left[1 - \left(1 - S_r^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad \text{I-59}$$

$$k_{rg}(S_r) = (1 - S_r)^{5,5} \left(1 - S_r^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \quad \text{I-60}$$

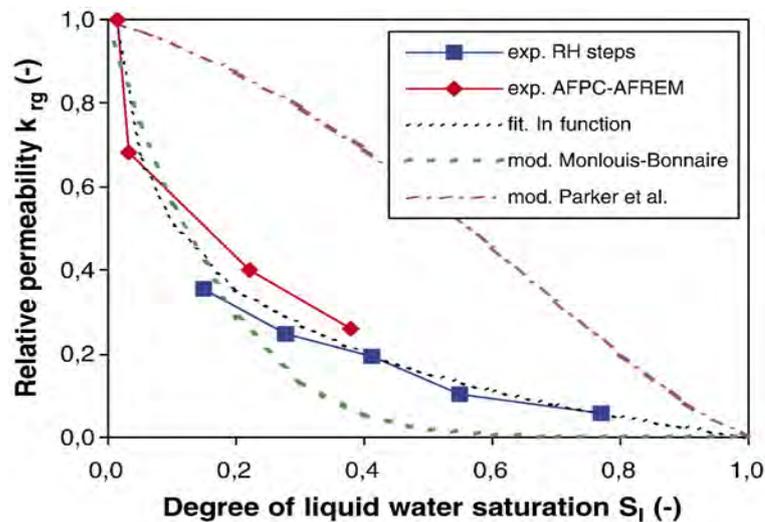


Figure I-21 : Perméabilité relative au gaz k_{rg} en fonction du degré de saturation, selon différentes approches d'après [Baroghel Bouny, 2007b]

Une analyse comparative de la validité des différentes approches concernant k_{rg} est proposée par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 2007b] (Figure I-21).

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

$$D = R_d D_0 \quad \text{I-61}$$

D_0 ($m^2 \cdot s^{-1}$) est le coefficient de diffusion hors milieu poreux. Il est donné par l'expression de de Vries et Kruger [De Vries et Kruger, 1966].

$$D_0 = 0,217 \times 10^{-4} \times \frac{p_{\text{atm}}}{p_g} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,88} \quad \text{I-62}$$

Dans laquelle p_{atm} désigne la pression atmosphérique (101325 Pa) et T_0 , la température de référence égale à 273K.

Le facteur de proportionnalité R_d exprime la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz : il dépend de la porosité et de la saturation du matériau. Une expression a été proposée par Millington [Millington, 1959] et reprise par de nombreux auteurs.

$$R_d(\phi, S_r) = \phi^{\frac{4}{3}}(1 - S_r)^{\frac{10}{3}} \quad \text{I-63}$$

Thiery [Thiery, 2005] [Thiery et al., 2007a] observe cependant que les valeurs des exposants 4/3 et 10/3 dans la relation (I-63) conduisent à une surestimation du coefficient de diffusion D . Il réajuste alors la loi de Millington à partir des coefficients de diffusion à l'oxygène et au CO_2 , d'après les résultats mesurés sur des mortiers par Papadakis et al. [Papadakis et al., 1991]. Les nouvelles valeurs proposées sont de 2,74 au lieu de 4/3 et 4,20 au lieu de 10/3. On a alors :

$$R_d(\phi, S_r) = \phi^{2,74}(1 - S_r)^{4,20} \quad \text{I-64}$$

I.B.2.1.6.6 Influence de la pression de gaz sur le séchage

L'influence de la pression de gaz sur le séchage est abordée de façon détaillée par Thiery et al. [Thiery et al., 2007a]. En additionnant membre à membre les équations de conservation de masse de la vapeur d'eau et de l'air sec (I-47) et en tenant compte de l'équation (I-55), la relation suivante est obtenue :

$$\phi(1 - S_r) \frac{\partial p_g}{\partial t} = \text{div} \left(p_g \frac{K_g}{\eta_g} \left(k_{rg} + \frac{\Gamma}{p_g} \right) \overrightarrow{\text{grad}} p_g \right) + \frac{RT}{M_v} \dot{\mu} + \phi p_g \frac{\partial S_r}{\partial t} \quad \text{I-65}$$

Dans cette équation, on distingue les trois composantes qui contribuent à la variation de pression de gaz :

- Le taux d'évaporation $\dot{\mu}$ ($\dot{\mu} > 0$) qui tend à augmenter la pression de gaz au-delà de la pression atmosphérique. Cette surpression ne peut bien sûr provenir de l'augmentation de la pression de vapeur dans les pores étant donné que cette dernière est limitée par la pression de vapeur saturante. Elle est issue de la contrediffusion d'air sec accompagnant la

diffusion de vapeur d'eau vers l'extérieur alimentée par l'évaporation d'eau liquide à l'intérieur des pores.

- Le terme faisant intervenir la dérivée temporelle du taux de saturation qui tend à diminuer la pression de gaz.
- Le terme de divergence.

Une première approche simplifiée apportée sur la modélisation du séchage repose sur le fait de considérer uniquement le seul mouvement de l'eau liquide par perméation et de son évaporation au niveau de la surface asséchée. Cette approche est valable dans le cas des matériaux cimentaires très peu perméables [Mainguy, 1999]. En effet, la dissipation rapide de la pression de gaz par mouvements convectifs de type darcéen (obéissant à la loi de Darcy) n'étant pas possible, le transfert de l'humidité sous phase vapeur se fait donc par des mouvements diffusifs de type fickien (obéissant à la loi de Fick) à travers le matériau jusqu'à l'atmosphère environnante. Ce mouvement de diffusion de vapeur vers l'extérieur est accompagné par un mouvement de diffusion inverse de l'air sec vers l'intérieur. Or ce brassage du mélange gazeux par diffusions inverses permettrait une uniformisation de la concentration en vapeur C_v . Cette uniformisation stopperait le transport d'humidité sous forme vapeur. Seul le transport d'humidité sous forme liquide contribuerait alors au transport d'humidité. Le séchage est alors décrit par l'équation (I-66) avec $\dot{\mu}=0$. Ce type d'approche a été récemment utilisé dans le cadre du Benchmark CEOS. [Sellier et *al.*, 2010], constatent que lorsque le calage de la perméabilité relative permet de simuler le séchage, elle ne permet plus de simuler correctement la resaturation, ce qui pose un problème quant à la définition du domaine d'application de l'hypothèse émise par Mainguy. Précisons que d'après le modèle de Mualem [Mualem, 1976], la perméabilité relative n'a pas la même expression en adsorption et en désorption.

$$\frac{\partial \rho_l \phi S_r}{\partial t} = \text{div} \left(\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} p_l \right) \quad \text{I-66}$$

En considérant que la pression de gaz p_g est négligeable devant la pression liquide p_l , on peut écrire que :

$$\overrightarrow{\text{grad}} p_l \approx - \overrightarrow{\text{grad}} p_c \quad \text{I-67}$$

On obtient finalement l'équation de diffusion ou équation de Richards :

$$\emptyset \frac{\partial S_r}{\partial t} = -div(D_h \overrightarrow{grad} S_r) \quad \text{I-68}$$

Dans laquelle D_h est la diffusivité hydrique (m^2/s) du matériau, elle a pour expression :

$$D_h = \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{dp_c}{dS_r} \quad \text{I-69}$$

La relation entre p_c et S_r est donnée par l'équation (I-56).

La deuxième approche simplifiée qui s'applique pour un matériau plus perméable, consiste à décrire le séchage à partir d'une seule équation de diffusion (I-69) mais dans laquelle la diffusivité hydrique regroupe cette fois le transport d'eau liquide par perméation et le transfert de vapeur d'eau par diffusion. Les hypothèses pour une telle simplification sont :

- Une pression de gaz constante qui reste proche de la pression atmosphérique : cette hypothèse s'explique par le fait que la surpression de la phase gazeuse provoquée par l'évaporation de l'eau est évacuée rapidement sous l'action de transports convectifs de type Darcéen.
- Le transport darcéen de la phase vapeur est négligeable devant le transport diffusif. [Thiery et *al.*, 2007a] vérifient cette seconde hypothèse en comparant à partir des résultats du modèle complet, la contribution du flux darcéen et du flux diffusif lors du séchage de deux types de béton à base de CEMI dont les rapports E/C sont de 0,48 et de 0,84. Les échantillons sont supposés avoir une HR interne initiale de 99% avant d'être soumis à une ambiance de 50% HR. Ils trouvent alors que le rapport entre le flux darcéen et le flux fickien reste très faible au cours du séchage validant ainsi l'hypothèse émise. Pour le cas de l'air sec, le rapport entre les deux types de flux vaut -1. Ceci signifie que les deux flux s'annulent, ce qui permet de ne pas prendre en compte le mouvement de l'air sec.

Dans ce cas, on montre que la diffusivité hydrique D_h vaut :

$$D_h = \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{dp_c}{dS_r} + \frac{D}{p_v} \left(\frac{M_v}{\rho_l RT} \right)^2 \frac{dp_c}{dS_r} \quad \text{I-70}$$

[Thiery et *al.*, 2007a] établissent alors un domaine de validité des deux approches simplifiées précédentes. Selon eux, l'utilisation du modèle simplifié reposant sur la seule

description du séchage à partir du seul transport de l'eau liquide est acceptable pour une ambiance d'humidité relative : supérieure à 20% pour un béton à haute performance, supérieure à 45% pour un béton ordinaire, supérieure à 65% pour un béton de mauvaise qualité. L'approche considérant une pression de gaz constante est acceptable sur toute la gamme d'HR pour un béton à haute performance. Par contre, elle n'est valable que sur la plage d'humidité relative supérieure à 20% pour un béton ordinaire et supérieure à 30% pour un béton de mauvaise qualité.

Trois méthodes de détermination de la diffusivité hydrique D_h ont été employées [Perrin et *al.*, 1998]. La première consiste à exploiter la cinétique de prise ou de perte de masse entre deux paliers d'humidité relative au cours de la détermination des isothermes de sorption et de désorption d'eau. La diffusivité hydrique est alors obtenue par la résolution analytique de l'équation de diffusion linéaire dans le cas d'un transfert monodimensionnel. La deuxième méthode est basée sur les essais de perméabilité à la vapeur ou essais à la coupelle qui consistent à imposer à l'échantillon un gradient de pression partielle de vapeur d'eau et à mesurer le flux d'humidité traversant le matériau en régime permanent. Connaissant la valeur du flux et disposant des isothermes de sorption et de désorption d'eau, la diffusivité hydrique peut alors être calculée. Dans la troisième méthode, la diffusivité est estimée en exploitant les profils hydriques expérimentaux via la résolution analytique de l'équation de diffusion linéaire par la méthode de Boltzmann ou en faisant le bilan de masse entre deux instants donnés. Mensi et al. [Mensi et *al.*, 1988] proposent de relier la diffusivité avec la teneur en eau du matériau par une fonction exponentielle mettant en jeu deux paramètres de calage A_m et B_m (I-71) :

$$D_h(w) = A_m \exp(B_m w) \quad \text{I-71}$$

Xi et al. [Xi et *al.*, 1994b] ont quant à eux établi une relation empirique avec trois paramètres de calage a , b , c entre la diffusivité hydrique et l'humidité relative (I-72). Les paramètres de calage sont fonction du rapport E/C.

$$D_h(h) = a + b \left[1 - 2^{-10^c (h-1)} \right] \quad \text{I-72}$$

1.B.2.1.6.7 Conditions aux limites

Au cours du séchage, il existe un échange d'humidité à l'état de vapeur entre le matériau poreux et l'environnement. La condition à la limite traduit l'égalité entre le flux

d'humidité à travers la surface du matériau poreux et le flux de vapeur transférée à l'air environnant.

Ce dernier est fonction de deux paramètres :

- la différence entre l'humidité relative h à la surface du corps et celle de l'ambiance extérieure h_e
- le coefficient de transfert ζ à la surface du corps. Ce dernier fait intervenir la forme du matériau, l'état de rugosité de sa surface et de la vitesse de l'air dans l'environnement (Figure I-22)

$$\vec{\varphi}_v = \zeta (h - h_e) \vec{n} \quad \text{I-73}$$

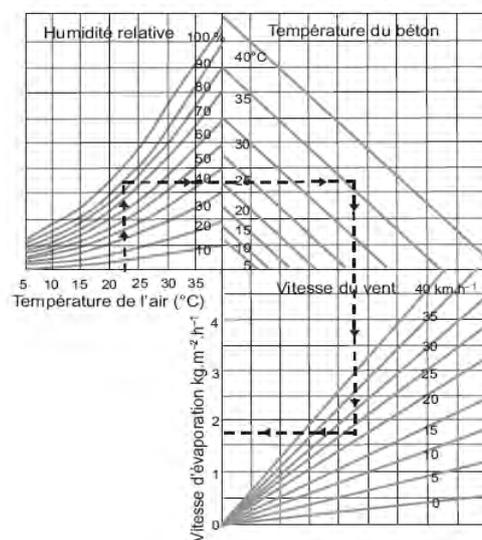


Figure I-22 : Vitesse d'évaporation de l'eau à la surface des structures en béton [ACI, 1999]

I.B.2.1.7 Conclusions

Nous avons présenté dans ce paragraphe les différents mécanismes régissant les transferts hydriques dans les matériaux cimentaires ainsi que la modélisation associée. Il s'agit d'un modèle triphasique (eau liquide, vapeur d'eau et air sec) basé sur les équations de conservation de masse. Les différents paramètres intervenant dans le modèle sont les isothermes de sorption d'eau, les perméabilités intrinsèques et relatives à l'eau et au gaz ainsi que le coefficient de diffusion des constituants gazeux. Par rapport à la modélisation du processus de cicatrisation, une étude particulière a été consacrée à la prédiction des isothermes, en particulier l'hystérésis, à partir d'un modèle physique de réseau poreux. L'effet d'hystérésis ne peut en effet être négligé car sa non prise en compte dans la détermination des

perméabilités relatives par exemple, entraîne une sous estimation de la vitesse de sorption du matériau. Ceci a été observé par Sellier et al., [Sellier et *al.*, 2010].

I.B.2.2 La décalcification des matériaux cimentaires

Dans le cas de la resaturation d'un massif en béton fissuré, les composés hydratés présents dans la zone avoisinant la fissure se décalcifient pour compenser le départ des ions calcium de la solution interstitielle qui vont éventuellement réagir avec des ions carbonates traversant la fissure. Cette partie est consacrée à la description du phénomène de décalcification. Les facteurs influents ainsi que les évolutions de la microstructure et des propriétés de transfert y sont abordés. Enfin, par rapport à la modélisation décrivant le processus de cicatrisation, les différentes approches utilisées pour simuler le phénomène de décalcification des matériaux cimentaires y sont également présentées.

I.B.2.2.1 Description du processus de lixiviation des matériaux cimentaires

La lixiviation désigne un processus de dégradation d'un matériau cimentaire au contact d'une eau faiblement minéralisée. A cause des gradients de concentration, les ions présents dans la solution interstitielle de la pâte de ciment se déplacent par diffusion vers la solution agressive, créant ainsi des déséquilibres entre la phase liquide et la phase solide du matériau. Des réactions chimiques de dissolution/précipitation provoquées par les variations de concentrations se produisent alors. Les équations de dissolution des principaux hydrates sont rapportées par Perlot [Perlot, 2005]. Comme la cinétique des réactions chimiques est plus rapide que celle de la diffusion, l'hypothèse de l'équilibre chimique local est souvent admise. Néanmoins, certains chercheurs tels que [Gawin et *al.*, 2008] réfutent cette hypothèse avançant une cinétique de diffusion rapide. A cause du processus diffusif, les flux d'espèces lixiviées et la position du front de dégradation sont alors proportionnels à la racine carrée du temps. Ceci a été vérifié expérimentalement [Adenot, 1992] [Adenot et Faucon, 1998] [Faucon et *al.*, 1998] Bien sûr, il est nécessaire pour cela que la composition de la solution agressive soit maintenue constante. En pratique, d'après les travaux de Adenot [Adenot, 1992], seul le calcium est considéré car son évolution suffit à décrire la lixiviation des matériaux cimentaires étant donné d'une part que tous les hydrates en contiennent et d'autre part qu'il reste l'un des ions les plus concentrés en solution. En effet, même si le processus de dégradation commence par la lixiviation rapide des alcalins Na^+ et K^+ qui sont faiblement présents dans la matrice cimentaire, rapidement la diffusion des ions calcium devient le phénomène dominant la cinétique. La courbe d'équilibre (Figure I-23) entre le rapport Ca/Si des différents composés hydratés d'une pâte de ciment à base de CEM I et la concentration en calcium dans le liquide $[\text{Ca}^{2+}]$ permet de définir trois grands domaines d'évolution du processus.

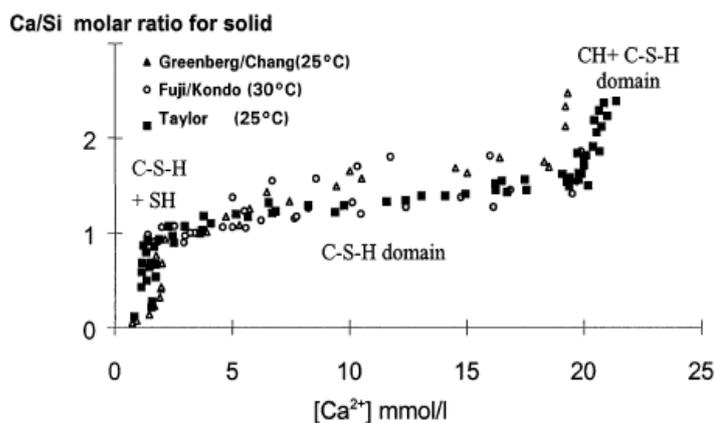


Figure I-23 : Diagramme d'équilibre entre le rapport Ca/Si des différents hydrates et la concentration en calcium de la solution interstitielle [Faucon et al., 1998]

- Lorsque la concentration $[Ca^{2+}]$ atteint un seuil critique : 22 mmol/l, la dissolution des cristaux de portlandite a lieu.
- A partir d'une concentration $[Ca^{2+}] = 20$ mmol/l, lorsque toute la portlandite accessible est lixiviée, les C-S-H commencent à se décalcifier ainsi que l'ettringite et le monosulfoaluminate. La dissolution des C-S-H est progressive à cause de leur variété avec des rapports C/S allant de 1 à 1,7.
- Pour des concentrations $[Ca^{2+}]$ inférieures à 2,5 mmol/l, le matériau n'est plus alors constitué que de gel de silice [Adenot, 1992].

Le phénomène se caractérise par un zonage de la partie altérée où chaque zone, de composition minéralogique constante est séparée par des fronts de dissolution ou de précipitation (Figure I-24) [Adenot, 1992]. La zone 1 correspond à la zone encore saine. On y retrouve toutes les phases hydratées : portlandite, C-S-H, ettringite et monosulfoaluminate. La zone 2 ne contient plus de portlandite qui est la phase la plus soluble. Au niveau de la zone 3, le monosulfoaluminate disparaît à son tour. Seuls les C-S-H subsistent dans la zone 4 correspondant à un stade très avancé de la dégradation. Enfin, la zone 5 est constituée de gel de silice.



Figure I-24 : Zonage de la partie dégradée [Adenot, 1992]

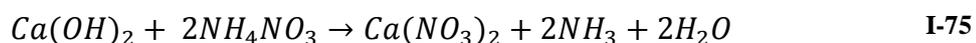
La mesure de la profondeur dégradée est effectuée par projection d'un indicateur coloré qui est la phénolphthaléine. Cette dernière garde une coloration rose violacée tant que le pH est supérieur à 10 et devient incolore dès que le pH est aux alentours de 9. Or la dissolution de la portlandite intervient dès lors que le pH est inférieur à 12,6. La phénolphthaléine ne donne donc pas la position exacte du front de dissolution de la portlandite. Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] a montré via les résultats d'analyses microsonde sur un mortier lixivié à base de ciment CEMI, que la profondeur totale dégradée e_t peut être déterminée en corrigeant la valeur mesurée par la phénolphthaléine e_{phenol} .

$$e_t = 1,17e_{phenol} \quad \text{I-74}$$

I.B.2.2.2 Facteurs influents

I.B.2.2.2.1 Composition de la solution agressive

La lixiviation d'un matériau cimentaire par de l'eau déminéralisée est un processus lent. Adenot [Adenot, 1992] obtient par exemple une profondeur dégradée de 1,4 mm après 3 mois d'essai sur une pâte de ciment à E/C=0,4. Or de façon générale, ayant besoin d'épaisseurs dégradées plus importantes pour les essais de caractérisation en laboratoire, des essais accélérés sont indispensables. Une des techniques la plus fréquemment utilisée consiste à substituer l'eau déminéralisée par une solution fortement concentrée en nitrate d'ammonium NH_4NO_3 [Carde, 1996], [Tognazzi, 1998], [LeBellégo, 2001], [Nguyen, 2005], [Perlot, 2005], [Camps, 2008]. La réaction entre le nitrate d'ammonium et la portlandite est décrite de manière simplifiée par l'équation (I-75):



Les hydrates de la matrice cimentaire sont en équilibre avec les ions hydroxydes. Au contact de la solution de nitrate d'ammonium, les ions NO_3^- et NH_4^+ diffusent de la solution agressive vers le cœur du matériau. En milieu basique, les ions NH_4^+ se transforment en ammoniac aqueux NH_{3aq} .



La réaction entre les ions OH^- et H^+ entraîne alors une baisse du pH accélérant ainsi la dissolution des hydrates. D'autre part, la présence des ions NO_3^- et NH_4^+ modifie l'équilibre chimique entre la phase liquide et la phase solide du matériau. Les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation accélérée sont les mêmes que dans le cas d'une dégradation par de l'eau déminéralisée. Les flux d'espèces lixiviées et la progression de l'épaisseur dégradée restent proportionnels à la racine carrée du temps. D'autre part, l'évolution minéralogique de la partie altérée du matériau est identique à celle obtenue par de l'eau déminéralisée. Cependant pour une échéance donnée, l'épaisseur dégradée est environ 10 fois plus importante et pour une épaisseur dégradée équivalente, il y a donc un facteur d'accélération de l'ordre de 100 sur le temps.

Plus le gradient de pH entre la solution agressive et la solution interstitielle est important, plus la cinétique de dégradation est accélérée. Les résultats obtenus par [Adenot et al., 1996] sur pâtes de ciment à E/C=0,38 à base de CEMI et de CEMV mettent en évidence une augmentation de l'épaisseur dégradée à mesure que le pH de la solution agressive (eau faiblement ionisée) diminue. Pour un pH voisin de la solution interstitielle, aucune décalcification n'est détectée car les phases solides sont peu déstabilisées chimiquement.

I.B.2.2.3 Composition du matériau

I.B.2.2.3.1 Nature du liant

Une pâte de ciment contenant des ajouts offre une meilleure résistance à la lixiviation qu'une pâte pure. Au cours de la dégradation en eau pure d'une pâte de ciment incorporant de la poudre de verre [Jain et Neithalath, 2009] observent une faible dissolution de la portlandite. Ils attribuent ceci à la forte teneur en Na_2O dans la poudre de verre, ce qui enrichit la solution interstitielle en NaOH et diminue la solubilité de la portlandite. Ils évoquent également la possible augmentation de la viscosité de la solution interstitielle pouvant compliquer le processus de diffusion. Concernant les pâtes contenant de la fumée de silice ou des cendres volantes, les auteurs expliquent leur résistance par la réaction pouzzolanique. Elles ont une

faible teneur en portlandite mais contiennent plus de C-S-H qui se lixivient plus lentement. Ceci est confirmé par les résultats obtenus par [Perlot, 2005] et [Camps, 2008] montrant des quantités lixiviées plus fortes sur un matériau à base de CEMI par rapport à un matériau à base de CEMV (Figure I-25).

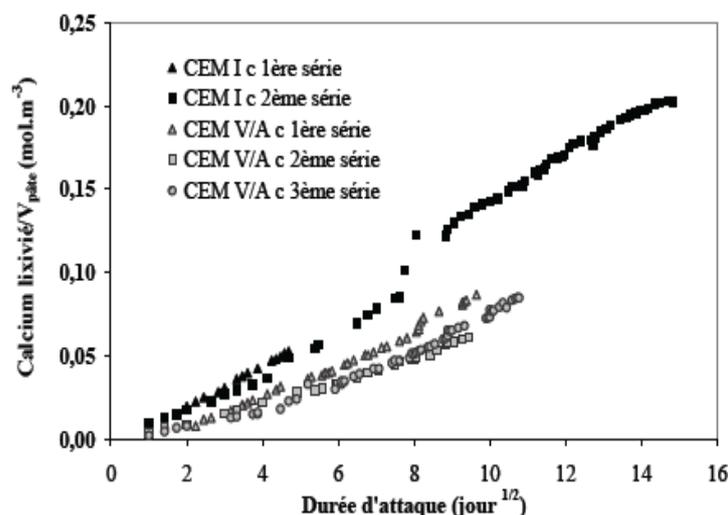


Figure I-25 : Comparaison des flux de calcium lixivié lors des attaques par le nitrate d'ammonium de mortiers à base de CEMI et de CEMV [Perlot, 2005]

I.B.2.2.3.2 Présence des granulats

Les granulats sont généralement considérés comme inertes en particulier lorsqu'ils sont siliceux. Les granulats calcaires peuvent par contre être attaqués dans le cas où le pH de la solution agressive est inférieur ou égal au pH de dissolution de la calcite. L'incorporation de granulats dans le matériau conduit à l'apparition d'une interface pâte-granat, appelée « auréole de transition » de composition et de porosité différente de celle de la pâte éloignée des granulats. Ces auréoles de transition peuvent constituer une zone de dégradation préférentielle car elles sont plus poreuses que le reste du matériau. Malgré tout, il semble d'après la comparaison des résultats obtenus par [Bourdette, 1994] et [Tognazzi, 1998] sur pâtes et mortiers, que la présence de granulats dans le mortier ne conduise pas à cette dégradation préférentielle. En effet, le processus de lixiviation est exactement le même sur les deux types de matériaux (flux lixiviés et front de dégradation proportionnels à la racine carrée du temps, zonage de la partie dégradée...). D'autres effets possibles de la présence des granulats sont évoqués par Camps [Camps, 2008] comme la densification par effet de paroi dans la zone de la pâte extérieure aux auréoles ou la microfissuration engendrée par une déformabilité différente de celle de la matrice cimentaire.

I.B.2.2.4 Evolution de la microstructure

La dissolution des différentes phases solides constituant la matrice cimentaire entraîne une augmentation de la porosité totale du matériau. Adenot [Adenot, 1992] observe d'après les résultats de porosimétrie mercure sur pâte de ciment lixiviée (à base de CEMI), que l'augmentation de la porosité totale résulte quasi exclusivement d'une augmentation de la porosité capillaire (pores de rayon > 36 nm). Des mesures de porosité accessible à l'eau ont été effectuées par le Bellégo [Le Bellégo, 2001] sur deux zones d'un mortier dégradé au nitrate d'ammonium : l'une est dans un état de dégradation avancé et l'autre est en cours de dégradation. La similitude des résultats obtenus ont amené l'auteur à conclure que la dégradation augmente la porosité capillaire par dissolution de la portlandite tandis que la décalcification des C-S-H ouvre un type de porosité qui n'est toujours pas accessible aux mesures. Ceci explique peut-être les résultats obtenus par Adenot. La distribution de taille des pores obtenue par Perlot [Perlot, 2005] sur des échantillons de mortier dégradés à base de CEMI montre l'apparition d'un mode poreux entre 200 et 300nm, attribué à la dissolution de la portlandite (Figure I-26). A la différence d'Adenot, l'auteur note une augmentation du volume poreux sur la gamme des pores comprise entre 3 et 50nm. Cette augmentation est associée à la décalcification des C-S-H.

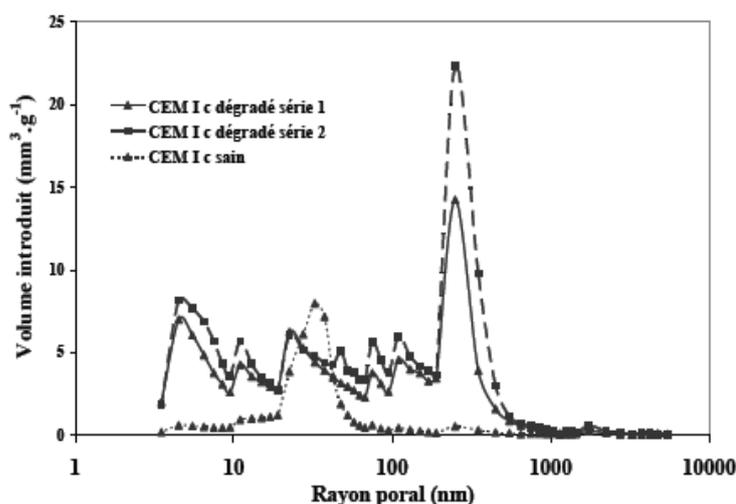


Figure I-26 : Evolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEMI après dégradation au nitrate d'ammonium [Perlot, 2005]

1.B.2.2.5 Evolution des propriétés de transfert

1.B.2.2.5.1 Evolution de la perméabilité au gaz

Des mesures de perméabilité au gaz ont été effectuées par Perlot [Perlot, 2005] sur des éprouvettes de mortier à base de CEMI et de CEMV, partiellement dégradées. La perméabilité de la zone totalement attaquée est alors calculée en écrivant que le débit total mesuré en régime permanent est la somme du débit à travers la zone saine dont la perméabilité est connue et du débit à travers la zone lixiviée. Pour le mortier dégradé à base de CEMI, l'auteur trouve une perméabilité au gaz multipliée par un facteur 20. Ce facteur varie entre 30 et 230 pour le mortier à base de CEMV selon la nature des granulats (calcaires ou siliceux). Cette augmentation de la perméabilité au gaz est également observée par Camps [Camps, 2008] sur des bétons confectionnés avec les mêmes types de ciment.

1.B.2.2.5.2 Evolution de la perméabilité au liquide

Perlot [Perlot, 2005] mesure sur ses éprouvettes de mortiers dégradés, une perméabilité à l'eau qui augmente de deux ordres de grandeurs par rapport à celle obtenue sur mortiers sains, quelle que soit la nature du liant (CEMI ou CEMV).

A l'issue des essais de lixiviation, le matériau cimentaire se retrouve probablement en équilibre avec le pH de la solution agressive ($\text{pH}=7,0\pm 0,5$ pour Perlot [Perlot, 2005]). Il en découle que lors des mesures de perméabilité à l'eau sur matériaux dégradés, les interactions entre le fluide et la matrice cimentaire deviendraient peu significatives, donnant des valeurs comparables à celles obtenues avec un fluide inerte. Les écarts entre les perméabilités mesurées respectivement à l'eau et au gaz (cf. 1.B.2.2.5.1), en particulier dans le cas des mortiers à base de CEMI, peuvent alors être attribués au fait que la zone dégradée n'est pas tout à fait homogène, d'après les profils microsonde obtenus par Perlot.

1.B.2.2.5.3 Evolution de la diffusivité

Après 9 mois de dégradation au nitrate d'ammonium, Camps [Camps, 2008] mesure une diffusivité qui est multipliée par un facteur 11 sur bétons à base de CEMI et par un facteur 25 sur les bétons à base de CEMV. Camps explique ces écarts par le fait que les bétons contenant des composés pouzzolaniques subissent une attaque plus intense en zone dégradée à cause de leur porosité fine rendant les ions calcium difficilement accessibles. Ceci peut également expliquer les évolutions de la perméabilité au gaz évoquées précédemment. Les résultats obtenus par Perlot [Perlot, 2005] vont dans le même sens que ceux de Camps. En

prolongeant la durée de l'attaque à 18 mois, Camps constate que le coefficient de diffusion des bétons à base de CEMI est le même que celui mesuré après 9 mois de dégradation. Par contre, il continue à évoluer pour les bétons à base de CEMV probablement à cause de la différence de microstructure.

I.B.2.2.6 Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires

Dans cette partie, nous allons présenter les différents modèles décrivant le processus de lixiviation des matériaux cimentaires. Dans la plupart de ces modèles, deux processus sont généralement pris en compte dans le cadre de la dégradation chimique : le transport de matière par diffusion faisant migrer et évoluer les concentrations des éléments entre la solution interstitielle et la solution agressive et les réactions chimiques de dissolution précipitation induites par les variations de concentration résultant du transport. L'évolution des réactions chimiques est décrite au moyen de l'équilibre thermodynamique entre les phases solides et les espèces en solution, en l'occurrence le calcium. On peut citer notamment :

- *Le modèle de Adenot [Adenot, 1992]*

Il s'agit d'un modèle de dégradation en eau pure dans le cas d'un milieu semi-infini reposant sur les hypothèses d'un transport diffusionnel et d'équilibres chimiques locaux. Il prend en compte des espèces majoritairement présentes dans la solution interstitielle : Ca, OH, Al, S, Si. Le matériau dégradé est divisé en zones séparées par des fronts de dissolution et de précipitation. A chaque zone est associé un système d'équations intégrant les équations de diffusion, d'équilibres chimiques et de bilans de matière. La porosité de chaque zone est calculée à partir de la nature et des quantités de composés hydratés en présence. Le coefficient de diffusion est supposé évoluer avec la microporosité. Le modèle prévoit des quantités lixiviées proportionnelles à la racine carrée du temps.

- *Modèle de Gérard et al. [Gérard, 1996], [Gérard et al., 2002]*

Gérard et al. proposent une modélisation du processus de décalcification d'un béton au contact d'une eau déminéralisée toujours sur la base de l'équation de conservation de masse du calcium en solution. Comme la durée requise pour la dissolution d'une phase est courte par rapport au temps nécessaire pour la diffusion, les auteurs viennent à l'évolution de la concentration du calcium en solution. Il vient alors :

$$\frac{\partial [Ca_s]}{\partial t} = -div(-D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}]) \quad \text{I-77}$$

Soit en prenant $[Ca^{2+}]$ comme variable principale, il vient

$$\frac{\partial[Ca_s]}{\partial[Ca^{2+}]} \frac{\partial[Ca^{2+}]}{\partial t} = -div(-D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}]) \quad \text{I-78}$$

Gérard et al. proposent une expression analytique du diagramme d'équilibre entre $[Ca_s]$ et $[Ca^{2+}]$ pour lier les deux concentrations. La relation proposée est de la forme :

$$[Ca_s] = a_1 - a_2[Ca^{2+}]^2 + a_3[Ca^{2+}] - \left[\frac{a_4}{1 + \left(\frac{[Ca^{2+}]}{x_2}\right)^n} + \frac{a_5}{1 + \left(\frac{[Ca^{2+}]}{x_1}\right)^m} \right] \quad \text{I-79}$$

x_2 désigne la position moyenne de la dissolution du front de portlandite (20 mol/m³)

x_1 désigne la position moyenne de la dissolution du front de C-S-H (2 mol/m³)

m et n sont des constantes ($n=70$ à 100 et $m=5$)

a_i ($i=1$ à 5) sont des paramètres de calage déterminés à partir de la fraction molaire de portlandite et la teneur en calcium total de la pâte de ciment hydratée.

Le coefficient de diffusion D_e est reliée à la fraction volumique des différentes phases solides comme suit :

$$D_e = D_0 \left(\frac{D_s}{D_0} \right) \frac{\beta V_{por}^d + \alpha V^d}{V_{por}^d + V^i} \quad \text{I-80}$$

D_0 : coefficient de diffusion du matériau sain (m².s⁻¹)

D_s : coefficient de diffusion du matériau totalement lixivié (m².s⁻¹)

V_{por}^d : fraction volumique de la portlandite dans la pâte

V^d : fraction volumique des C-S-H dans la pâte

V^i : fraction volumique des hydrates calculée en déduisant le volume occupé par la portlandite et la silice du volume total des hydrates

β : coefficient empirique qui prend en compte l'effet du relargage du calcium provenant des hydrates sur les propriétés de diffusion du matériau.

Gérard et al. étendent leur modèle à la simulation d'une attaque au nitrate d'ammonium en modifiant les valeurs des paramètres utilisés dans l'expression (I-80) pour prendre en compte de la modification de l'équilibre entre $[Ca_s]$ et $[Ca^{2+}]$

- *Le modèle de Mainguy et al. [Mainguy et al., 2000]*

Mainguy et al. proposent une modélisation du processus de lixiviation d'une pâte pure de ciment et d'un mortier. Les auteurs ont en fait repris le modèle DIFFU-Ca développé par Adenot et Aspart [Adenot et Aspart, 1998], basé sur l'équation de conservation de masse du calcium en solution :

$$\frac{\partial \phi [Ca^{2+}]}{\partial t} = -div(-D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}]) - \frac{\partial [Ca_s]}{\partial t} \quad \text{I-81}$$

$[Ca^{2+}]$: concentration en calcium dans la solution interstitielle (mol/m³)

$[Ca_s]$: concentration en calcium dans la phase solide (mol/m³)

ϕ : porosité

D_e : coefficient de diffusion du calcium (m².s⁻¹).

Le premier terme du second membre de l'équation désigne le transport des ions calcium par diffusion de la solution interstitielle vers la solution agressive. Le second terme est un terme source qui traduit la dissolution de la matrice cimentaire afin de compenser le départ des ions Ca²⁺. Mainguy et al. utilisent la courbe d'équilibre entre $[Ca_s]$ et $[Ca^{2+}]$ pour lier les deux concentrations. Ils considèrent pour cela que le point d'équilibre thermodynamique correspondant à la disparition de chacune des phases solides chargées en calcium et interpolent linéairement les valeurs entre ces points d'équilibre. La variation de la porosité ϕ est déterminée par l'intermédiaire de la quantité d'hydrates dissous. Elle est également supposée évoluer de façon linéaire entre chaque valeur de $[Ca^{2+}]$ correspondant à une dissolution totale d'une phase solide (Figure I-27). Cependant, la porosité du gel de silice créée après la décalcification des C-S-H est négligée par les auteurs par rapport à la microporosité existante et la porosité capillaire.

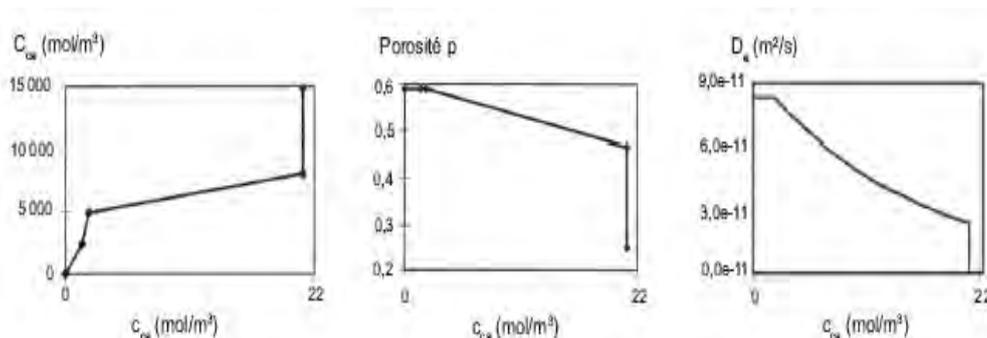


Figure I-27 : Paramètres utilisés dans le modèle de Mainguy et al. [Mainguy et al., 2000]

D'autre part, cette porosité ne contribuerait que faiblement à la diffusivité. Le coefficient de diffusion D_e du calcium en solution est donné par l'expression empirique fournie par Tognazzi [Tognazzi, 1998].

$$D_e = \exp(9,95\phi - 29,08) \text{ pour } \phi < 0,92 \quad \text{I-82}$$

Si la porosité $\phi > 0,92$, le coefficient de diffusion D_e est assimilé au coefficient de diffusion de calcium dans l'eau : $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La relation (I-82) est en fait une loi d'évolution empirique.

Pour le choix de la variable principale, Mainguy et al., adoptent la concentration en calcium solide $[Ca_s]$ car ils considèrent que la dissolution de la portlandite a lieu pour une valeur fixe de $[Ca^{2+}]$. L'équation devient alors :

$$\frac{\partial(\phi([Ca_s])[Ca^{2+}][Ca_s])}{\partial t} = -\text{div}(-D_e([Ca_s])\overrightarrow{\text{grad}}[Ca^{2+}][Ca_s]) - \frac{\partial[Ca_s]}{\partial t} \quad \text{I-83}$$

Les résultats de la simulation numérique par la méthode des volumes finis donnent un flux de calcium lixivié proportionnel à la racine carrée du temps. Néanmoins, ce flux est légèrement sous estimé en raison du choix de la valeur des paramètres, en particulier la concentration initiale du calcium dans la phase solide. En appliquant le modèle au mortier, Mainguy et al. affectent aux paramètres $[Ca_s]$, ϕ et D_e , un facteur de dilution qui n'est autre que la fraction de pâte dans le matériau. Les prévisions du modèle sont conformes aux résultats expérimentaux.

Cette approche est reprise par Sellier [Sellier, 2006] mais en utilisant cette fois la concentration en calcium liquide comme variable principale. Une extension du modèle est ensuite proposée par l'auteur afin de pouvoir l'appliquer à la simulation d'un béton dégradé au nitrate d'ammonium. L'équation du modèle devient alors (I-84):

$$\left[\frac{\partial [Ca_s]}{\partial [Ca^{2+}]} + \lambda \left([Ca^{2+}] \frac{\partial \phi}{\partial [Ca^{2+}]} + \phi \right) \right] \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} = \text{I-84}$$

$$-div \left[-\lambda(1 - \epsilon) D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}] \right]$$

Dans laquelle λ est le facteur d'accélération entre la dégradation au nitrate d'ammonium et la dégradation à l'eau pure.

- *Modèle de Nguyen [Nguyen, 2005]*

Nguyen intègre dans sa modélisation du processus de lixiviation d'un béton, les effets de la présence de granulats. Cependant, le caractère aléatoire de la géométrie et de la position des granulats associé à la forte non linéarité des équations risque de compliquer la résolution du modèle. Les auteurs considèrent alors le béton comme un matériau homogène équivalent. Pour cela, ils développent un processus d'homogénéisation basé sur le passage de la description du phénomène à l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique qui permet d'obtenir par la suite l'équation relative au milieu homogène équivalent (problème macroscopique). Cette équation (I-85) fait intervenir la fraction volumique f_m du mortier dans le béton ainsi qu'un tenseur de tortuosité τ représentant l'effet de la présence des granulats dans le béton.

$$f_m \frac{\partial \tilde{S}(c)}{\partial t} = -div(-\tilde{D}(c) \tau \overrightarrow{grad} c) \text{I-85}$$

Le modèle est ensuite couplé à un modèle d'endommagement pour décrire le comportement en compression d'un béton dégradé. D'autres modèles couplant la dégradation chimique et le comportement mécanique ont été développés, parmi lesquels [Gérard, 1996], [Torrenti et al., 1998], [Camps, 2008], [Gawin et al., 2008].

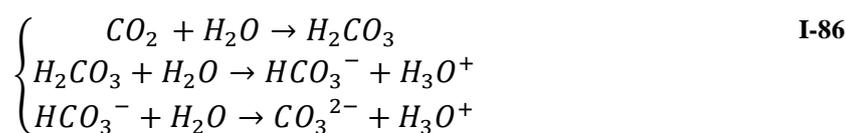
I.B.2.3 La carbonatation des matériaux cimentaires

Dans certaines conditions, le colmatage de la fissure lors de la cicatrisation est dû à la couche de calcite issue de la réaction entre les ions calcium provenant de la solution interstitielle et les ions carbonates traversant la fissure. L'étude du phénomène de carbonatation est donc développée dans cette partie.

I.B.2.3.1 Mécanisme général

Le dioxyde de carbone CO_2 pénètre par diffusion gazeuse dans le béton par le réseau poreux ou par les fissures. Il réagit alors avec la pâte de ciment hydratée. Cette réaction chimique, appelée réaction de carbonatation transforme les produits d'hydratation notamment la portlandite en carbonates de calcium CaCO_3 dont il existe trois variétés : la calcite, la vaterite et l'aragonite, la calcite étant la forme la plus stable à long terme. Les différentes étapes de la carbonatation sont respectivement :

➤ La dissolution du CO_2 dans l'eau :



Les fractions molaires de l'acide carbonique H_2CO_3 , de l'hydrogencarbonate HCO_3^- et de l'ion carbonate CO_3^{2-} à l'équilibre en fonction du pH sont données par Thiery [Thiery, 2005] (Figure I-28) :

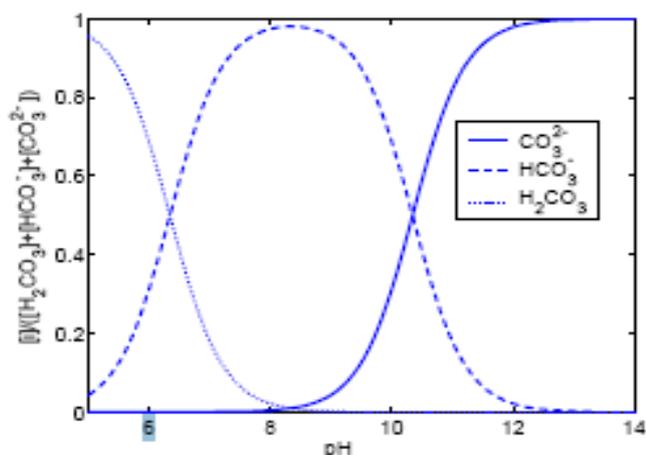
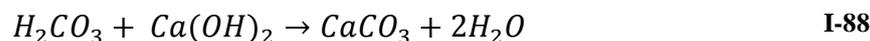


Figure I-28 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} à l'équilibre en fonction du pH d'après [Thiery 2005]

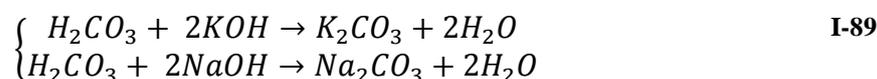
➤ La dissolution de la portlandite :



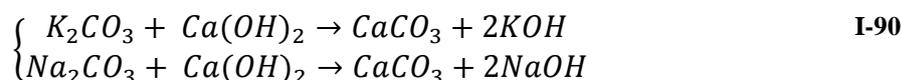
La réaction de carbonatation de la portlandite s'écrit alors d'après le bilan des équations (I-86) et (I-87) :



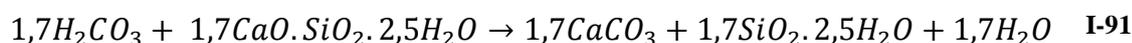
L'une des conséquences de la consommation de la portlandite est la chute du pH de la solution interstitielle du béton. D'après Baroghel Bouny et al. [Baroghel Bouny et al., 2008], les bases alcalines qui réduisent la solubilité de la portlandite, peuvent également se carbonater.



Cette carbonatation des bases alcalines augmente la solubilité de la chaux qui peut alors se carbonater en plus grande quantité :



Les réactions de l'équation (I-90) relarguent des bases alcalines qui vont réagir à nouveau avec l'acide carbonique suivant les réactions de l'équation (I-89) et le processus continue tant qu'il reste de la portlandite accessible. Les autres composés hydrates sont également susceptibles de se carbonater [Bary et Sellier, 2004], [Hyvert et al., 2010]. La carbonatation des C-S-H aboutit à la formation de carbonate de calcium et de gel de silice amorphe, d'après la réaction :



Les mécanismes du processus de carbonatation de la portlandite sont synthétisés de façon schématique par [Thiery, 2005] (Figure I-29) :

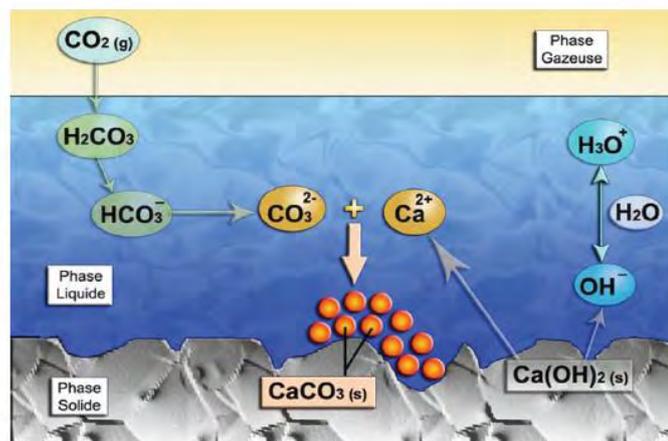


Figure I-29 : Mécanisme de carbonatation de la portlandite d'après [Thiery, 2005]

I.B.2.3.2 Facteurs influents

Les facteurs influençant la carbonatation concernent d'une part le matériau : rapport E/C, nature du liant, condition de cure et d'autre part l'environnement dans lequel il évolue : humidité relative (conditionnant l'état de saturation du matériau), température, teneur en CO_2 .

I.B.2.3.2.1 Influence des paramètres relatifs au matériau

D'après Neville [Neville, 2000], le facteur fondamental qui contrôle la carbonatation est la diffusivité de la pâte de ciment durcie. Or celle-ci est fonction du réseau poreux pendant la période où la diffusion se produit ; d'où le rôle important des paramètres relatifs au matériau dans la carbonatation. [Balayssac et *al.*, 1995] mettent en évidence une diminution de la profondeur carbonatée lorsque le dosage en ciment augmente quelle que soit la durée de cure. Leurs essais ont été réalisés sur bétons à différents E/C variant de 0,48 à 0,65, conservés sous eau pendant respectivement 1jour, 3jours et 28 jours et soumis à un taux de carbonatation atmosphérique (0,03%) pendant une période de 18 mois. L'effet bénéfique de la durée de cure se traduit par une réduction de moitié de la profondeur carbonatée entre 1jour et 28 jours de conservation sous eau. Ils constatent qu'un prolongement de la période de cure de 1jour à 3 jours permettait déjà de réduire de façon significative la profondeur carbonatée. Les mêmes observations concernant l'évolution de la carbonatation en fonction du rapport E/C et des conditions de cure sont rapportées par Duval [Duval, 1992] et [Baroghel Bouny et *al.*, 2008] (Figure I-30).

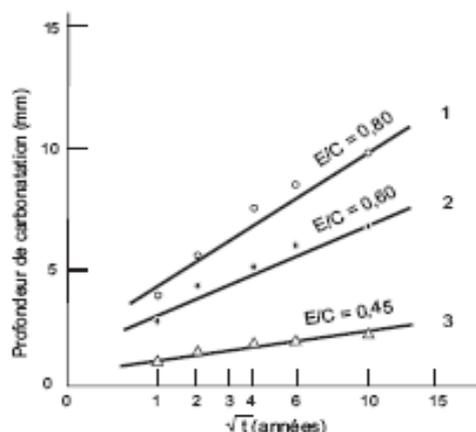


Figure I-30 : Evolution de la profondeur carbonatée en fonction du rapport E/C d'après [Baroghel Bouny et al., 2008]

La présence d'ajouts dans le ciment (cendres volantes, laitiers de haut fourneau, fumée de silice) influence favorablement la carbonatation du matériau cimentaire à cause de sa faible teneur en portlandite. Cet effet peut cependant être compensé par une diffusivité du CO_2 réduite en raison d'une microstructure plus dense avec une porosité fine [Thierry, 2005].

I.B.2.3.2.2 Influence des conditions d'exposition

L'environnement dans lequel est placé le matériau joue également un rôle primordial dans la carbonatation. Les paramètres influents sont l'hygrométrie de l'air environnant, le taux de CO_2 et la température.

I.B.2.3.2.2.1 Influence de l'humidité relative

Le processus de diffusion du dioxyde de carbone est fortement dépendant de l'humidité relative. En effet, le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air est 10000 fois plus élevé que dans l'eau. Lorsque les pores du béton sont saturés d'eau, la carbonatation est donc pratiquement inexistante. Il en est de même pour un matériau sec puisque la dissolution du CO_2 n'est pas possible. La carbonatation n'affecte le béton que si les molécules d'eau tapissent les surfaces des pores de la zone carbonatée sans les obstruer [Duval, 1992]. Or l'état de saturation du béton est fonction de l'humidité relative de l'ambiance. D'après Wierig [Wierig, 1984], la carbonatation est maximale lorsque l'humidité relative est comprise entre 40% et 60%. C'est en effet sur ce domaine d'humidité relative que l'on a un bon compromis entre une phase gazeuse connectée pour la diffusion du CO_2 et un état de saturation suffisant du matériau pour les réactions. Le protocole AFPC AFREM [AFPC, 1997] repris dans [GranduBé, 2007] préconise ainsi une humidité relative ambiante de 65% HR lors des essais

de carbonatation accélérée pour lesquels le taux de CO₂ est maintenu à 50%. Roy et al. [Roy et al., 1999] observent cependant au cours d'essais de carbonatation accélérés, des profondeurs carbonatées augmentant avec l'humidité relative lorsque cette dernière dépasse 92%.

I.B.2.3.2.2.2 Effet de la température

D'après Houst et Wittmann [Houst et Wittmann, 2002], l'augmentation de la température accélère le processus de carbonatation. Selon eux, la diffusion du CO₂ est favorisée lorsque la température augmente. Par ailleurs, la teneur en eau du matériau diminue offrant davantage d'espace pour la diffusion de gaz. Chaussadent [Chaussadent, 1997] cité par [Hyvert, 2008] émet cependant l'hypothèse que l'augmentation de la température tendrait plutôt à réduire la vitesse de carbonatation à cause de la diminution de la solubilité de la portlandite.

I.B.2.3.2.2.3 Effet du taux de CO₂

En étudiant la carbonatation des pâtes de ciment de rapport E/C=0,6 à différents taux de CO₂ (0,03%, 5%, 100%) et à différentes humidités relatives (50% à 80%), Anstice et al. [Anstice et al., 2005] mettent en évidence une augmentation du degré de carbonatation pour des concentrations élevées en CO₂. Ils ont observé que la masse volumique ainsi que la chute de porosité totale des échantillons carbonatés augmentent avec la concentration en CO₂. Pour des rapports E/C faibles, un taux de CO₂ élevé va engendrer une diminution de la porosité pouvant aboutir à un colmatage du réseau poreux. Ceci aura pour conséquence de freiner la carbonatation. Les récents travaux de Hyvert [Hyvert, 2008][Hyvert et al., 2010] ont permis de mieux comprendre l'effet du taux de CO₂ sur le processus de carbonatation. Les essais de caractérisation (ATD/ATG, DRX, porosimétrie mercure) menés par l'auteur sur divers mortiers carbonatés à différentes concentrations de CO₂ (0,03%, 10%, 25%, 50%) ont montré que la carbonatation des C-S-H est d'autant plus élevée que le niveau de pression partielle de CO₂ est important. Ces observations ont été modélisées sous la forme d'un modèle relativement simple permettant notamment le passage depuis les essais en enceinte de carbonatation vers la carbonatation sous pression partielle naturelle de CO₂.

I.B.2.3.3 Effets de la carbonatation sur l'évolution de la microstructure

La carbonatation entraîne une réduction de la porosité totale du matériau. En effet, le volume des carbonates de calcium excède celui des hydrates à partir desquels ils sont formés.

Par exemple, le volume molaire du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est de $33,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ contre $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pour le CaCO_3 . Toutefois, les avis semblent être partagés sur la redistribution de taille des pores après carbonatation. Ceci n'est a priori pas surprenant puisque les résultats d'essais de carbonatation dépendent notablement des conditions expérimentales (cf.I.B.2.3.2.2) qui diffèrent d'un auteur à l'autre. Pihlajavaara [Pihlajavaara, 1968] observe sur pâtes de ciment à base de CEMI à différents rapports E/C (0,3, 0,4 et 0,5) carbonatées avec un taux de CO_2 atmosphérique pendant 32 mois, que la carbonatation affecte plus les pores larges que les petits pores. Sur la pâte de rapport E/C=0,3, l'auteur relève également une réduction de la surface spécifique de l'ordre de 40% ainsi qu'une diminution du même ordre de grandeur de la teneur en eau non évaporable à cause de la décomposition des hydrates. Dewaele et al [Dewaele et al., 1992] en carbonatant des éprouvettes de mortiers à base de CEMI via des essais de percolation avec une solution chargée en CO_2 , constatent eux aussi que la précipitation de calcite se produit préférentiellement dans les gros pores. Ceci implique une augmentation du volume des pores fins (2-10nm). Toutefois, ils mesurent une surface spécifique plus grande sur matériaux carbonatés que sur matériaux sains contrairement à Pihlajavaara. Ngala et Page [Ngala et Page, 1997] notent après carbonatation à 5% de CO_2 de pâtes de ciment, avec et sans ajouts (cendres volantes et laitier de haut fourneau) et à différents E/C (variant de 0,4 à 0,7) une augmentation de la proportion des pores larges de rayon supérieur à 30nm. Cette augmentation serait la conséquence de la formation de gel de silice due à la décomposition du gel de C-S-H suite à une longue exposition au CO_2 . La présence d'ajouts dans la pâte accentue cette formation de gel de silice à cause de la réaction pouzzolanique. Ceci est confirmé par [Anstice et al., 2005]. Johannesson et Utgennant [Johannesson et Utgennant, 2001] trouvent à partir des résultats d'isothermes de désorption d'eau que le volume des pores de rayon compris 2 et 7nm augmente considérablement sur leurs échantillons de mortier (E/C=0,55) carbonatés avec un taux de CO_2 n'excédant pas 1%. Ils constatent cependant une diminution de la surface spécifique. Thiery [Thiery, 2005] observe après carbonatation de ses échantillons de pâtes de ciment à différents E/C (0,25 à 0,60), à 50% de CO_2 , une réduction de la famille de pores de taille comprise entre 10nm et 20 nm pour les matériaux à E/C > 0,35 et comprise entre 6nm et 10nm pour les matériaux à E/C=0,25 (Figure I-31). Cette fraction de pores affectée par la carbonatation représente pour l'auteur la porosité interhydrates en reprenant la classification proposée par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994]. Comme Ngala et Page, Thiery constate la création d'une macroporosité autour de 80 à 100nm. Pour expliquer l'apparition de cette macroporosité, il évoque entre autres la formation de gel de silice de structure très poreuse après la carbonatation des C-S-H ou la fissuration de la gangue

de CaCO_3 entourant les cristaux de portlandite. Cette fissuration serait la conséquence d'un retrait provoqué par l'eau libérée par la carbonatation pouvant difficilement transférer à travers la couche de carbonates et générant un gradient hydrique à l'interface $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCO}_3$ et le pore. Sur bétons carbonatés, Thiery relève que la distribution poreuse au cours de la carbonatation présente les mêmes particularités que celles observées sur les pâtes de ciment. L'auteur émet cependant quelques réserves sur la distribution de taille des pores des bétons carbonatés à cause de la plus ou moins grande présence d'interface pâte-granulat au niveau de laquelle les cristaux de portlandite sont nombreux et propices à la microfissuration de la couche de carbonates les entourant. La diminution de la surface spécifique est également notée par l'auteur sur les pâtes de ciment quel que soit le rapport E/C.

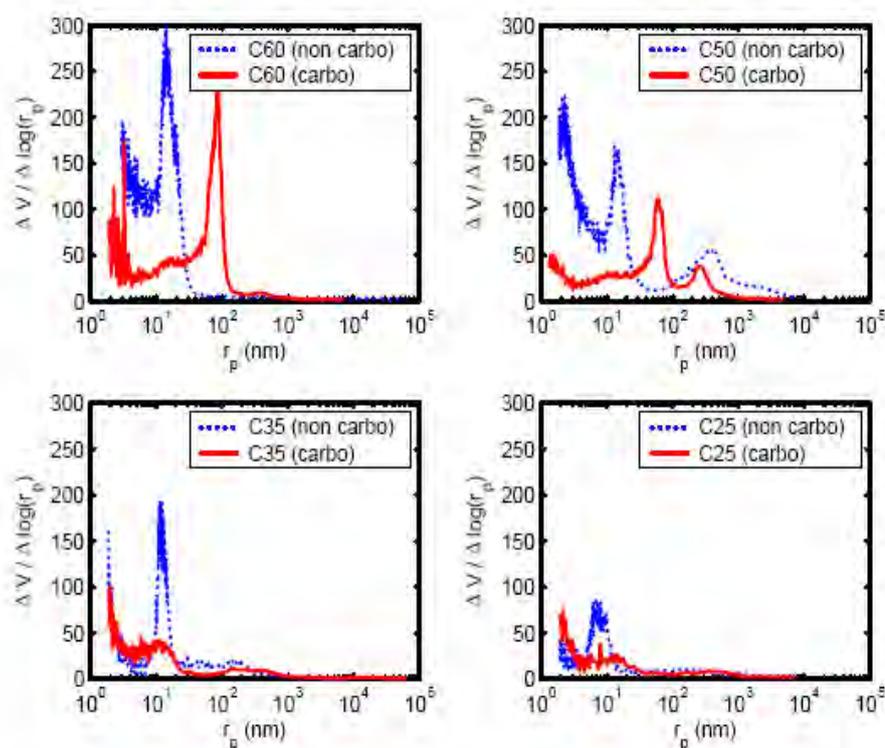


Figure I-31 : Evolution de la distribution de taille des pores après carbonatation [Thiery, 2005]

Tous ces résultats semblent une fois de plus confirmer ce qui a été évoqué dans le Paragraphe I.B.2.3.2.2.3 concernant l'effet du taux de CO_2 sur la carbonatation. La formation d'une macroporosité associée au gel de silice due à la décomposition des C-S-H, a lieu pour des concentrations élevées en CO_2 (respectivement 5% pour [Anstice et *al.*, 2005] et 50% pour [Thiery, 2005]). Ceci est d'autant plus marqué que le ciment contient des ajouts à cause de la réaction pouzzolanique. Pour des taux de CO_2 faibles, l'effet de la carbonatation sur la microstructure se manifeste par la diminution du volume des pores larges et/ou par le

déplacement des modes poreux vers les petits pores. Concernant la diminution de la surface spécifique après carbonatation, les résultats doivent être traités avec vigilance car ceux-ci peuvent provenir de différents facteurs inhérents aux méthodes de mesures : réduction d'accessibilité du réseau poreux, bouchage local par les carbonates formés ou par l'eau libérée non évacuée.

1.B.2.3.4 Effets de la carbonatation sur les propriétés de transfert

Il s'agit de résultats ou de tendance dont la portée doit être relativisée en raison notamment du peu d'études réalisées concernant le sujet.

1.B.2.3.4.1 Effet sur la perméabilité au gaz

Des mesures de perméabilité au gaz ont été effectuées par Thiery [Thiery, 2005] sur bétons carbonatés. Néanmoins, il semble difficile d'après ses résultats d'établir un lien évident entre l'évolution de la perméabilité au gaz et l'évolution de la structure poreuse. Sur un béton de faible résistance pour lequel une macroporosité s'est développée après carbonatation, la perméabilité au gaz a augmenté. Sur un autre béton de résistance moyenne, la perméabilité est réduite. L'auteur justifie ceci par une diminution de la porosité existante sans qu'il y ait formation de macropores. Enfin sur un béton de résistance élevée, la perméabilité au gaz reste inchangée malgré le déplacement de la distribution poreuse vers les gros pores.

1.B.2.3.4.2 Effet sur la perméabilité au liquide

Les données disponibles dans la littérature semblent cependant indiquer une chute de la perméabilité à l'eau sur matériaux carbonatés. Les résultats obtenus par [Dewaele et al., 1992] font état d'une réduction de la perméabilité allant de 2 à 6 ordres de grandeur. Il est important de préciser que les essais ont été réalisés avec une solution chargée en CO₂ sur des échantillons initialement non carbonatés. Les valeurs de perméabilité à l'eau mesurées par Song et Kwon [Song et Kwon, 2007] sur mortiers préalablement carbonatés sont diminuées d'environ 3 à 4 fois par rapport aux valeurs trouvées sur matériaux sains. Thiery [Thiery, 2005] prévoit cependant à partir de la relation de Katz-Thompson (I-37) une augmentation de la perméabilité à l'eau sur un béton de faible résistance.

I.B.2.3.4.3 Effet sur les propriétés de diffusion

D'après Ngala et Page [Ngala et Page, 1997], la carbonatation affecte énormément les propriétés de diffusion. Ils observent sur pâtes carbonatées que les coefficients de diffusion respectifs des chlorures et de l'oxygène augmentent à cause de la création d'une macroporosité attribuée à la formation de gel de silice. L'évolution du coefficient de diffusion est d'un ordre de grandeur pour l'oxygène contre 2 ordres de grandeurs pour les chlorures.

I.B.2.3.4.4 Effet sur les isothermes de sorption d'eau

Les évolutions microstructurales engendrées par la carbonatation entraînent une modification de la forme des isothermes d'adsorption et de désorption d'eau. La littérature fait état d'une isotherme de désorption passant nettement plus bas par rapport à celle obtenue sur matériaux sains, à l'inverse de l'isotherme d'adsorption [Pihlajaavara, 1968], [Johannesson et Utgennant, 2001] [Hyvert, 2008].

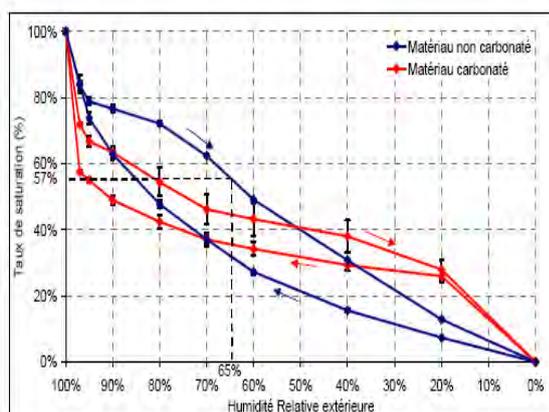


Figure I-32 : Isothermes de sorption d'eau sur mortier sain et carbonaté d'après [Hyvert, 2008]

La chute de l'isotherme de désorption du mortier carbonaté aux fortes humidités est probablement associée à la formation de la macroporosité accompagnant la décomposition des C-S-H. Aux humidités intermédiaires, l'état de saturation (en adsorption et en désorption) du matériau carbonaté évolue plus lentement par rapport à celui du matériau sain. Ceci peut s'expliquer par la disparition de certaines familles de pores due au colmatage et/ou le déplacement des modes poreux vers les pores plus petits, remplis ou vidangés aux faibles humidités. Cette augmentation du volume des petits pores sur le mortier carbonaté se traduit par une pente marquée des isothermes d'adsorption et de désorption aux basses humidités relatives.

I.B.2.3.5 Modélisation du processus de carbonatation

I.B.2.3.5.1 Modèles analytiques de carbonatation

Les modèles de carbonatation reposent sur l'utilisation de l'équation de conservation du dioxyde de carbone en phase gazeuse du matériau, dont le transport se fait par diffusion. Ils se différencient les uns des autres par la loi d'évolution des paramètres pris en compte : porosité totale, coefficient de diffusion du CO₂, taux de carbonatation ...) mais aussi par la considération ou non, de la portlandite comme le seul hydrate carbonatable. Bien que ces modèles ne représentent les phénomènes que d'une manière globale, ils ont l'avantage d'être simples. De manière générale, dans le cas d'une carbonatation unidirectionnelle, leur résolution peut se faire analytiquement. La solution obtenue donne une profondeur carbonatée x_c qui évolue en fonction de la racine carrée du temps d'après la relation :

$$x_c(t) = A\sqrt{t} \quad \text{I-92}$$

Dans laquelle A est une constante qui prend à la fois la composition du matériau (rapport E/C, dosage et nature du liant) et les conditions d'environnement (humidité relative, température, pression partielle de CO₂...).

Parmi ces modèles, on peut citer notamment :

- ***Le modèle de Ying Yu [Ying yu et Qui dong, 1987]***

[Ying yu et Qui dong, 1987] présentent des travaux sur la carbonatation naturelle et artificielle d'éprouvettes de mortier et de béton. Dans les deux cas, leur étude tend à démontrer que les mécanismes de carbonatation de ces deux matériaux sont analogues. Leur modèle s'appuie sur un ensemble d'hypothèses simplificatrices dont les plus marquantes sont :

- La progression du front de carbonatation s'effectue dans un matériau homogène avant carbonatation (distribution de taille de pore constante quelle que soit la distance depuis la surface)
- La carbonatation d'une matrice cimentaire correspond à un ensemble de réactions chimiques contrôlées par des mécanismes de diffusion
- Le matériau peut être schématisé en distinguant trois zones distinctes : une zone carbonatée, une zone en cours de carbonatation et une zone non carbonatée.

Le coefficient A est déterminé par la relation :

$$A = \sqrt{\frac{2D_{\text{CO}_2} \times p_{\text{CO}_2}}{k\rho}} \quad \text{I-93}$$

D_{CO_2} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) : coefficient de diffusion du CO_2 au niveau de la zone totalement carbonatée.

p_{CO_2} (Pa) : pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse

k ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$) : quantité de CO_2 absorbée par le matériau par unité de masse

ρ ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$) : masse volumique du matériau

Les prévisions du modèle sont en accord avec les profondeurs de carbonatation mesurées sur des éprouvettes soumises à un essai accéléré.

- *Le modèle de Papadakis et al. [Papadakis et al., 1991]*

Papadakis et al. proposent une modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons qui prend en compte :

- La diffusion du CO_2 en phase aqueuse dans les pores du béton
- La dissolution de la portlandite, sa diffusion dans la solution interstitielle et sa réaction avec le dioxyde de carbone dissous
- La carbonatation des C-S-H et des composés résiduels de C_2S et C_3S à l'état anhydre
- La réduction de la porosité du béton au cours de l'hydratation et de la carbonatation
- La condensation de vapeur d'eau sur les parois des pores du béton, en équilibre avec l'humidité relative

Le coefficient A est donnée par la relation :

$$A = \sqrt{\frac{2D_{e,\text{CO}_2}^c [\text{CO}_2]^0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]^0 + 3[\text{CSH}]^0 + 3[\text{C}_3\text{S}]^0 + 2[\text{C}_2\text{S}]^0}} \quad \text{I-94}$$

Avec :

$[\text{CO}_2]^0$: concentration molaire du CO_2 dans la phase gazeuse au contact du béton ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)

$[\text{composé}]^0$: concentration molaire du composé solide dans le béton (mol.m^{-3})

D_{e,CO_2}^C : coefficient effectif de diffusion du CO_2 dans le béton carbonaté ($10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)

De même que le modèle précédent, le modèle de Papadakis et *al.* donne une prévision correcte de la profondeur carbonatée dans le cas d'essais accélérés.

- **Le modèle de Thiery et al.** [Thiery, 2005] [Thiery et al., 2007b]

Thiery et al. proposent un modèle analytique de carbonatation basé sur les hypothèses suivantes :

- Les transformations microstructurales, les variations de teneur en eau, la carbonatation des C-S-H et le transport des ions et de l'humidité ne sont pas prises en compte
- La concentration en CO_2 dans l'atmosphère est constante dans le temps
- La porosité, le degré de saturation et la teneur en portlandite sont uniformément distribués dans l'échantillon

Dans le cas où les réactions chimiques de carbonatation sont supposées instantanées par rapport à la diffusion gazeuse, le front de carbonatation est raide séparant une zone intégralement carbonatée d'une zone saine. L'expression de A est alors similaire à celles des modèles précédents :

$$A = \sqrt{\frac{2D_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2]_0}{n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^i}} \quad \text{I-95}$$

$[\text{CO}_2]_0$ (mol.m^{-3}): concentration molaire du CO_2 dans l'atmosphère,

D_{CO_2} ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$): coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase gazeuse,

$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^i$: quantité de portlandite potentiellement carbonatable. Elle est égale à la différence entre la quantité de portlandite totale et la quantité de portlandite résiduelle, non consommée par la carbonatation.

Dans le cas où les réactions chimiques ne sont pas considérées comme infiniment rapides, le front de carbonatation n'est plus raide. Du fait de la cinétique, la carbonatation du bord du matériau n'est pas instantanée et prend un certain temps d'initiation t_i . Thiery et *al.* modifient alors l'équation (I-92) en mettant en jeu une grandeur δ_c définie comme la largeur

correspondant au passage d'une teneur maximale en portlandite à une teneur nulle. Ils obtiennent alors la relation :

$$x_c(t) = \delta_c \left(\sqrt{\frac{2t}{t_i} - 1} - 1 \right) \quad \forall t \geq t_i \quad \text{I-96}$$

δ_c est calibré à partir de résultats expérimentaux. La connaissance de x_c et de δ_c à une échéance donnée permet de connaître le temps d'initiation t_i .

- *Le modèle de Hyvert [Hyvert, 2008], [Hyvert et al., 2010]*

La limite des modèles précédents est mise en évidence par Hyvert. Il vérifie que pour une durée d'exposition t_0 , la profondeur carbonatée x_c vaut :

$$x_c = \kappa \sqrt{p_{CO_2}} \quad \text{I-97}$$

Dans laquelle p_{CO_2} (Pa) est la pression partielle en CO_2 à la surface du béton. Le coefficient κ est théoriquement une constante qui intègre le coefficient de diffusion du CO_2 et la quantité de matière carbonatable. Or les résultats obtenus par l'auteur au cours d'essais de carbonatation à différentes pressions de CO_2 montrent que κ n'est pas constant mais varie en fonction de la pression. Ceci vient du fait que la carbonatation des C-S-H est influencée par la pression partielle de CO_2 . Les auteurs définissent donc une fonction f_Q pour lier la quantité de C-S-H potentiellement carbonatable au taux de CO_2 .

$$f_Q = \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{atm}} \right)^n \quad \text{I-98}$$

Dans laquelle n est un paramètre de calage reflétant l'affinité chimique des C-S-H à l'égard de la pression partielle de CO_2 .

Les auteurs corrigent également le coefficient de diffusion du CO_2 du fait de la diminution de la porosité associée à la carbonatation des C-S-H.

$$D_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}^0}{f_D(Q_2)} \quad \text{I-99}$$

D_{CO_2} : coefficient de diffusion du CO_2 en zone carbonatée pour une pression donnée de CO_2 ($m^2 \cdot s^{-1}$).

$D_{CO_2}^0$: coefficient de diffusion du CO_2 en zone carbonatée pour une pression d'exposition correspondant à la pression naturelle $P_0 = 0,03\% p_{atm}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$).

$f_D(Q_2)$: fonction dépendant de la quantité de C-S-H potentiellement carbonatable Q_2 . Elle est donnée par l'expression :

$$f_D(Q_2) = 1 + \alpha Q_2 \quad \text{I-100}$$

α est un paramètre de calage reflétant la diminution de porosité due à la carbonatation des C-S-H.

L'expression du coefficient A s'écrit alors :

$$A = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}^0 P_0}{RT \left(1 + \alpha C_2' \left(\frac{p_0}{p_{atm}}\right)^n\right) \left(\frac{C_2'}{n+1} \left(\frac{p_0}{p_{atm}}\right)^n + Q_1\right)}} \quad \text{I-101}$$

C_2' : le nombre de calcium dans les C-S-H du matériau considéré.

Q_1 : désigne la quantité de calcium carbonatable présent dans la portlandite, l'ettringite et les aluminates.

I.B.2.3.5.2 Modèles numériques de carbonatation

Le processus de carbonatation s'effectue en milieu partiellement saturé. Les modèles pour être plus performants en terme de prédiction, nécessitent le couplage de l'équation du transport du CO_2 à d'autres équations de transfert (humidité, espèces présentes dans la solution porale, quantité de chaleur,...). Leur résolution ne peut se faire que numériquement. Saetta et al. [Saetta et *al.*, 1993] [Saetta et Vitaliani, 2004] proposent un modèle permettant de simuler l'évolution des profondeurs de carbonatation atteinte par des corps d'épreuves en bétons exposés dans des conditions naturelles d'exposition et en ambiance contrôlée. Les concepts de l'approche reposent sur la prise en compte de la diffusion du dioxyde de carbone, du transfert hydrique couplé au transport de chaleur et des mécanismes de formation des cristaux de carbonates de calcium. Saetta et al. définissent une vitesse de carbonatation de la portlandite, dépendant de l'humidité relative, de la teneur en CO_2 , de la température et du taux de carbonates formés. La porosité est alors supposée évoluer en fonction de cette vitesse. Ils

ont par la suite appliqué leur modèle à la prédiction du temps d'initiation de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé. Une approche similaire est proposée par d'autres auteurs [Steffens et *al.*, 2002] [Isgor et Razaqpur, 2004]. Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] développent un modèle de carbonatation basé sur trois équations de conservation de masse : la masse du calcium, la masse d'eau et la masse du dioxyde de carbone. Les auteurs veulent en effet intégrer dans leur modèle la décalcification des hydrates de la pâte de ciment pris comme terme source dans l'équation de carbonatation. La dissolution des hydrates progresse en fonction de la concentration en ions calcium en solution. Pour cela, Bary et Sellier effectuent un zonage de la phase solide en cours de carbonatation. Le matériau est décrit en six zones. La zone 0 à l'aval du front de carbonatation correspond à la zone encore saine. La zone 5 est totalement carbonatée. La zone 1 contient de la portlandite en cours de solubilisation : les ions Ca^{2+} libérés se transforment en calcite ou diffusent vers la zone 2 ne contenant plus de chaux et où commence la décalcification des C-S-H de rapport Ca/Si élevé. Les zones restantes voient la dissolution des C-S-H de rapport Ca/Si plus faibles ainsi que celle du monosulfoaluminate et de l'ettringite. L'évolution de la porosité intègre à la fois la chute de porosité liée à la formation de calcite et l'augmentation de porosité associée à la décalcification des hydrates. L'eau libérée au cours de la réaction de carbonatation est prise en compte comme terme source dans l'équation du transfert hydrique. Les résultats obtenus par Bary et Sellier sur un béton à base de CEMI indiquent un colmatage de la porosité au voisinage de la surface de l'échantillon. Ceci est dû à la réserve importante en portlandite du matériau qui en se dissolvant, laisse diffuser le calcium vers la surface où ils croisent le flux de CO_2 entrant. Thiery [Thiery, 2005] propose une modélisation numérique de la carbonatation qui essaie de décrire le mécanisme de façon la plus fine possible, il ne considère toutefois pas le transfert du calcium. Sa modélisation intègre le transport par diffusion du CO_2 à travers la phase gazeuse, couplée au transfert hydrique. Il considère dans son modèle la carbonatation des C-S-H en plus de la portlandite. La carbonatation des deux phases est supposée instantanée mais de vitesses différentes. En effet, la cinétique de carbonatation de la portlandite est ralentie à cause de la précipitation des carbonates de calcium rendant inaccessibles les sites réactionnels et freinant la diffusion des espèces CO_3^{2-} , Ca^{2+} et OH^- . L'auteur définit alors une vitesse de dissolution de la portlandite en assimilant ses cristaux à des sphères recouverts d'une gangue de calcite dont le rayon diminue avec la carbonatation. Un paramètre d'ajustement γ est intégré pour corriger cette vitesse de l'écart qui serait induit par la simplification géométrique sur la forme des cristaux de chaux. Pour le cas des C-S-H, la cinétique de carbonatation est supposée indépendante du taux d'avancement de la réaction.

Cette prise en compte des effets cinétiques qui influent sur l'allure du front de carbonatation est une des spécificités du modèle. Thiery prévoit également dans son modèle de prédire la chute du pH à travers les équilibres entre les espèces présentes dans la solution interstitielle. L'évolution de la porosité est établie à partir du bilan volumique intégrant la dissolution des hydrates et la formation des carbonates de calcium. Maekawa et al. [Maekawa et *al.*, 2009] décrivent le processus de carbonatation grâce à une équation de conservation de masse du CO₂ (en phase gazeuse et en phase liquide) avec prise en compte d'un terme source traduisant sa consommation pour former les carbonates. Le transport du CO₂ est purement diffusif. A partir des équilibres ioniques en solution, Maekawa et al tentent de prédire le profil de pH. La chute de porosité est associée empiriquement au rapport E/C et au degré de carbonatation. Contrairement à Thiery, les auteurs considèrent que le taux d'avancement de la réaction ralentit cette fois la cinétique de carbonatation des C-S-H à cause de la formation de carbonates de calcium et de gel de silice à leur surface.

I.B.2.3.6 Conclusions

Parmi les différents aspects de la carbonatation des matériaux cimentaires présentés dans ce paragraphe, nous retiendrons principalement l'évolution de la microstructure qui est dépendante du mode de carbonatation. Pour des taux de CO₂ élevés favorisant la carbonatation des C-S-H, on aurait la formation d'une macroporosité qui serait lié au gel de silice libéré même si d'autres hypothèses n'excluent pas un effet de retrait. Cette formation de macroporosité sera bien sûr prise en compte dans l'extension aux matériaux carbonatés, du modèle de réseau poreux qui sera développé dans cette étude. L'approche que nous choisirions pour la modélisation du processus serait probablement le modèle mis au point par Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004]. Il est certes moins complet que celui développé par Thiery au niveau de la cinétique des réactions, mais présente l'avantage de considérer explicitement les mouvements convectifs de calcium dus à la décalcification des phases hydratées et aux mouvements d'eau dus au séchage. Le modèle a permis de rendre compte du colmatage des pores en surface d'échantillon dans le cas d'un matériau à base de CEMI. L'équation de conservation de la masse d'eau est donnée par la relation (I-66) mais avec en plus, un terme source qui prend en compte la libération d'eau de structure à l'issue de la carbonatation. L'équation de conservation du calcium est celle de Mainguy et *al.* [Mainguy et *al.*, 2000] (I-81) dans laquelle est intégrée cette fois, le degré de saturation du matériau dont dépend également le terme source associé à la décalcification des hydrates. Par ailleurs, Bary et Sellier, en considèrent un transport convectif du calcium (en plus du transport diffusif),

fournissent un outil apte à décrire des modifications du réseau poreux sur des échelles d'espace compatibles avec la modélisation du processus de cicatrisation. Enfin, l'équation de conservation du CO₂ dans la phase gazeuse du matériau (impliquant la porosité et le degré de saturation) considère également un flux convectif du CO₂ en plus du flux diffusif. Bien sûr, un terme source traduisant la formation de calcite est considéré. Les différents paramètres du modèle seront explicités ultérieurement.

I.B.3 Mise en évidence expérimentale du phénomène de cicatrisation par des essais de perméabilité sur matériaux fissurés

Des essais de perméabilité au liquide et au gaz à travers une éprouvette fracturée ont été effectués pour la mise en évidence expérimentale du phénomène de cicatrisation. Il sera donc intéressant de comparer les débits obtenus avec les valeurs données par les différentes expressions proposées dans la littérature, établies à partir des équations de conservation de masse et de quantité de mouvement (équations de Navier Stokes).

I.B.3.1 Prédiction du débit de fuite dans le cas d'un essai de perméabilité au liquide

Le débit liquide à travers une fissure est donné par la relation ci-dessous (I-102). Il s'agit de la loi de Poiseuille dans le cas d'un fluide incompressible en régime d'écoulement laminaire entre deux plaques.

$$q_0 = \frac{bw^3 \Delta p}{12\eta d} \quad \text{I-102}$$

q_0 (m³/s): débit liquide à travers la fissure

Δp (Pa): différence de pression en entrée et en sortie de la fissure

b (m): longueur de la fissure

w (m): ouverture de la fissure

d (m): profondeur de la fissure

η (Pa.s): viscosité dynamique de l'eau

Notons que q_0 désigne le débit initial dans le cas où le phénomène d'autocicatrisation se produit en même temps que l'écoulement a lieu. D'après Edvardsen [Edvardsen, 1999], la valeur du débit donnée par la relation (I-102) doit être corrigée par un coefficient de réduction ξ pour tenir compte de certains facteurs comme la tortuosité de la fissure ou les irrégularités locales de son ouverture. Bien sûr, il est difficile d'admettre que le coefficient ξ ne prend pas également en compte des interactions physico-chimiques entre l'eau et la matrice cimentaire.

$$q_0 = \xi \frac{bw^3 \Delta p}{12\eta d} \quad \text{I-103}$$

Estimant la valeur de ξ à 0,25 d'après ses résultats expérimentaux et pour une température de l'eau prise à 20°C, l'auteur obtient la relation :

$$q_r = 740 I w_m^3 k_t \quad \text{I-104}$$

q_r (l/h): débit par mètre de fissure

I (m/m): gradient hydraulique

w_m (mm): ouverture de la fissure

k_t : facteur corrigeant le débit dans le cas d'un changement de température de l'eau

Edvardsen a également proposé une loi d'évolution du débit dans le cas où le phénomène d'autocicatrisation intervient pendant l'écoulement. Cette loi, établie sur la base de ses résultats expérimentaux a pour expression :

$$\frac{q(t)}{q_r} = 65 w_m^{-1,05} t^{(-1,3+4w_m)} - 10^5 w_m^{5,8} \quad \text{I-105}$$

$q(t)$ (l/h): débit à l'instant t

q_0 (l/h): débit initial donné par la relation (I-104)

w_m (mm): ouverture de fissure

t (h): durée d'exposition

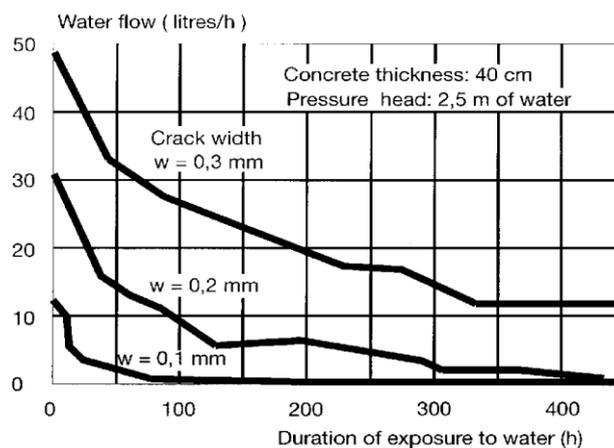


Figure I-33 : Courbes d'évolution du débit lors d'essais de cicatrisation de fissure [Edvardsen, 1999]

Les courbes d'évolution de débit obtenues par Edvardsen sur bétons pour 3 ouvertures de fissure (0,1, 0,2 et 0,3 mm) (Figure I-33) mettent en évidence, pour les conditions d'essais,

l'existence d'une ouverture critique au-delà de laquelle la cicatrisation de la fissure n'est plus possible. Elles présentent différents paliers dont le premier, correspondant aux premières heures de la percolation, de pente nettement marquée par rapport à celle des autres. Ceci traduit une disponibilité des ions calcium en surface de fissure favorisant la formation instantanée des carbonates. Plus la couche de calcite formée devient épaisse, moins les ions calcium deviennent accessibles puisqu'ils doivent diffuser à travers cette dernière. Ceci explique la faible atténuation du débit au bout d'une certaine période.

I.B.3.2 Prédiction du débit de fuite dans le cas d'un essai de perméabilité au gaz

Différentes expressions donnant le débit de fuite dans le cas d'un écoulement gazeux sont rapportées par Ismail [Ismail, 2006]. On peut citer :

- *La formule de Rizkalla et al. [Rizkalla et al., 1984].*

Cette formule a été établie pour des panneaux de bétons armés fissurés par traction uniaxiale, avec des ouvertures de fissure comprises entre 40 et 300 μ m et une différence de pression inférieure à 0,207 MPa. Elle est basée sur les hypothèses d'une ouverture de fissure constante et d'un écoulement isotherme et stationnaire.

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{d} = \left(\frac{k^n}{2}\right) \left(\frac{\eta_g}{2}\right) (rT)^{n-1} \left(\frac{P_s q_0}{b}\right)^{2-n} \frac{1}{\sum_{i=1}^j w_i^3} \quad \text{I-106}$$

Dans laquelle :

P_e (Pa): pression à l'amont

P_s (Pa): pression à l'aval

w_i (m): ouverture de la fissure n° i

b (m): longueur de la fissure

d (m) : profondeur de la fissure

r : constante des gaz parfaits (287 J.kg⁻¹.K⁻¹)

T (K): température absolue

q_0 (m³/s): débit de fuite

η_g (Pa.s): viscosité dynamique du gaz

n : coefficient de l'écoulement (adimensionnel)

k : coefficient de rugosité (adimensionnel)

n et k sont donnés par les relations empiriques suivantes :

$$k = 2,907 \times 10^7 \left(\sum_{i=1}^j w_i^3 \right)^{0,428} \quad \text{I-107}$$

$$n = \frac{0,133}{\left(\sum_{i=1}^j w_i^3 \right)^{0,081}} \quad \text{I-108}$$

- *La formule de Suzuki et al. [Suzuki et al., 1992]*

Cette formule a été validée sur des panneaux de béton ordinaires et armés, d'après les conditions expérimentales suivantes :

- Différence de pression $\leq 0,25$ MPa
- Ouverture de fissure $\leq 500\mu\text{m}$
- Nombre de Reynolds $\text{Re} \leq 200$

$$q_0 = \frac{\sqrt{a(w) + 4b(w)Cw^3} - a(w)}{2b(w)} \quad \text{I-109}$$

Où :

q_0 (m^3/s): débit de fuite

w (m) : ouverture de fissure

$a(w)$ et $b(w)$ sont des fonctions empiriques telles que :

$$a(w) = \frac{12\eta_g(15,3w + 7,56 \times 10^{-3})}{\rho_0} \quad \text{I-110}$$

$$b(w) = \frac{3,41 \times 10^{-4}}{w} \quad \text{I-111}$$

ρ_0 : densité du gaz à la pression standard (10^5 Pa) et à la température standard (20°C) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

C est donné par la relation :

$$C = \frac{P_e^2 - P_s^2}{2\rho_0 p_{atm} d} \quad \text{I-112}$$

p_{atm} (Pa) : pression atmosphérique

P_e (Pa) : pression à l'amont

P_s (Pa) : pression à l'aval

d (m) : profondeur de la fissure

η_g : viscosité dynamique du gaz à la température standard et à la pression standard (Pa.s)

- *La formule de Greiner et Ramm [Greiner et Ramm, 1995]*

Cette dernière relation, également validée sur des panneaux de bétons ordinaires et armés, est applicable dans les conditions suivantes :

- Différence de pression comprise entre 0,1 et 0,8 MPa
- Ouverture de fissure comprise entre 200 et 1300 μm

$$q_0 = \sqrt{\frac{2(P_e^2 - P_s^2)b^2 RT w^3}{P_s^2 f d}} \quad \text{I-113}$$

Où :

q_0 (m^3/s) : débit de fuite

P_e (Pa) : pression à l'amont

P_s (Pa) : pression à l'aval

w (m) : ouverture de la fissure

b (m) : longueur de la fissure

d (m) : profondeur de la fissure

R : constante des gaz parfaits ($287 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T (K) : température absolue

f : coefficient de friction donné par la relation empirique :

$$f = \left(\frac{0,105D^{0,409}}{w} \right)^{[1/739 \ln(D/0,414)]} + 0,20D^{0,3043} - 0,024 \quad \text{I-114}$$

Avec :

D (mm): diamètre maximal des granulats

I.B.3.3 Conclusions de la synthèse bibliographique

L'évolution des débits de fuite permet donc de caractériser celle du processus de cicatrisation. Pour une caractérisation encore plus fine, il serait intéressant d'accéder à l'épaisseur de la couche de carbonates formée, qui n'est autre que la variation de l'ouverture de fissure au cours de l'essai. Pour ceci, nous allons nous servir des différentes expressions du débit de fuite proposées dans ce paragraphe. L'approche sera validée par une confrontation des valeurs obtenues avec celles mesurées expérimentalement.

Le processus de cicatrisation de fissure qui fait l'objet de notre étude, met en jeu trois phénomènes qui sont les transferts hydriques, la décalcification et la carbonatation. Une part importante de ce chapitre a été consacrée à la description de chacun de ces phénomènes ainsi qu'à la présentation des modèles élémentaires associés en vue de la modélisation du colmatage d'une fissure. Cette modélisation ne saurait être complète sans y considérer un modèle décrivant l'évolution du réseau poreux au voisinage des bords de la fissure, c'est-à-dire dans la partie massive du matériau soumise soit à de la décalcification, soit à de la carbonatation. Bien sûr, à travers ce modèle de réseau poreux, l'enjeu est surtout de prédire les isothermes de sorption désorption avec notamment la prise en compte de l'hystérésis.

Dans la partie dédiée à l'hydratation et à la structuration des matériaux cimentaires, ont été présentés les différents éléments qui nous semblent utiles pour l'élaboration du modèle de réseau poreux. Le premier paramètre indispensable est le degré d'hydratation grâce auquel nous pouvons calculer la quantité d'hydrates formée via l'approche proposée par Adenot. Ceci nous permettra alors d'évaluer la porosité du matériau ainsi que sa partition vis-à-vis des pores capillaires et des pores des C-S-H. A l'aide des différentes classifications de taille des pores relatées dans l'étude, nous pouvons alors construire une distribution « idéalisée » de taille des pores qui constituera notre modèle de réseau poreux. L'aptitude du modèle à restituer les paramètres caractéristiques de la structure poreuse mesurés expérimentalement, permettra de le valider.

Dans la partie consacrée aux transferts hydriques, nous avons présenté le modèle développé par Ishida et *al.* [Ishida et al., 2007] qui se rapproche probablement le plus de celui qui nous allons mettre au point. Rappelons que l'idée de leur modèle pour la prise en compte de l'hystérésis est de considérer une saturation résiduelle qui subsiste dans les pores supposés déjà drainés en raison de l'effet bouteille d'encre. Cette approche nous paraît pertinente et nous l'adapterons à notre modèle. Par contre, à la différence de Ishida et *al.*, qui calculent la saturation résiduelle en invoquant la densité de probabilité de connexion par effet d'encre d'un pore de rayon r à un pore de taille inférieure r_c , nous définirons plutôt une fonction de connectivité d'un pore de rayon r à la fraction sèche du réseau poreux. Une étude de l'effet de la température sur les isothermes a également été menée afin de pouvoir étendre l'application du modèle. Enfin, pour alimenter le modèle vis-à-vis de la décalcification et de la carbonatation des matériaux cimentaires, les évolutions de la structure poreuse et des propriétés de transfert ont été particulièrement mises en avant.

Pour en revenir à la cicatrisation de fissure, deux phases sont identifiées dans le cas d'essais de percolation avec une solution chargée en ions carbonates : la première dite « surface controlled » met en jeu, la surface de la fissure qui contrôle la formation des cristaux de calcite tant qu'elle dispose d'une réserve suffisante en ions calcium. Vient ensuite la deuxième étape dite « diffusion-controlled » qui concerne la zone avoisinant la fissure. Les ions Ca^{2+} sont alors transportés par diffusion de la solution interstitielle vers les bords de la fissure. La cicatrisation de fissure n'est évidemment possible que sous certaines conditions expérimentales que nous allons tenter de cerner. Ces conditions impliquent entre autres les connaissances de la teneur en carbonates de la solution percolante, de sa vitesse de filtration à travers la fissure ainsi que l'ouverture de cette dernière. Nous nous appuyerons pour notre étude sur les courbes de suivi de débit, assorties d'observations au vidéomicroscope ainsi qu'au microscope à balayage électronique.

II- PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Le présent chapitre est dédié à la présentation des différents protocoles expérimentaux adoptés lors de nos essais. La première partie concerne les matériaux d'étude : procédures de coulage et mode de conservation ainsi que les essais de caractérisation à l'état frais et à l'état durci. La deuxième partie est consacrée aux essais relatifs à la cicatrisation de fissure qui consistent à faire de la percolation sur des éprouvettes fissurées. Nous y décrirons notamment la manière dont la fissuration est générée et surtout maîtrisée, le système mis au point pour l'estimation de l'ouverture de fissure en essai et bien sûr le dispositif expérimental développé au LMDC dans le cadre de ces essais de percolation. Les essais de caractérisation accompagnant ces essais de cicatrisation seront également évoqués. Cette deuxième partie de chapitre sera toutefois abordée par la présentation des essais relatifs aux différents phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation : les transferts hydriques, la lixiviation et la carbonatation. Nous insisterons surtout sur les précautions prises pour la garantie d'essais corrects. Rappelons que ces essais sont particulièrement indispensables pour valider la modélisation qui constitue un des objectifs principaux de notre étude.

II.A Présentation des matériaux utilisés

II.A.1 Nature des matériaux d'étude

Les interactions physico-chimiques citées précédemment interviennent au sein de la matrice cimentaire. Afin de pouvoir les caractériser au mieux, les études sont donc essentiellement menées sur pâtes de ciment. Par ailleurs, certains essais de caractérisation du matériau ne sont pertinents que sur pâtes (ex : diffraction de rayons X, EDS...). Cependant, des études sur bétons sont aussi pratiquées, non seulement pour collecter le maximum de données dans le cadre du calage des modèles mais aussi pour améliorer la compréhension des phénomènes régissant le changement d'échelle, de la pâte au béton.

Comme notre étude trouve une de ses applications dans le projet de stockage en profondeur des déchets radioactifs, nous utiliserons des bétons de formulation Andra à base de ciment CEMI et de ciment CEMV [Andra, 2001] [Andra, 2001b]. Les ciments entrant dans la composition de ces bétons sont respectivement :

Ciment CEMI 52.5 PM-ES Val d'Azergues fabriqué par la société LAFARGE

Ciment CEMV/A 42.5R PM-ES Airvault fabriqué par la société CALCIA.

Les compositions de ces ciments sont données en Annexe 1.

II.A.2 Compositions

Les pâtes sont confectionnées avec le ciment CEMI avec un rapport E/C=0.5. Ce rapport est un compromis entre le fait d'éviter le ressuage tout en ayant une porosité assez conséquente dans le but d'amplifier les processus physico-chimiques.

Les bétons, référencés B1 et B2, sont confectionnés suivant les formulations Andra données dans le Tableau II-1.

Pour valider la performance du modèle de réseau poreux sur lequel est basée la prédiction des isothermes de sorption d'eau avec notamment la prise en compte de l'hystérésis, un large spectre de compositions de béton est également mis en œuvre lors des essais d'isothermes de sorption d'eau. Il s'agit des bétons bas pH [Codina, 2007] contenant de fortes proportions d'ajouts et des bétons de fibre [Camps 2008] dont les formulations respectives sont consignées dans le Tableau II-1 et le Tableau II-2.

	B1	B2	B1F	B2F
CEM I 52,5 PM-ES Val d'Azergues, Lafarge (kg/m ³)	400		454	
CEM V/A 42,5 R PM-ES Airvault , Calcia (kg/m ³)		450		454
Sable calcaire 0/4 mm, Boulonnais (kg/m ³)	858	800	984	984
Gravillon calcaire 5/12,5 Boulonnais (kg/m ³)	945	984	672	672
Fumée de silice ELKEM 971U (kg/m ³)			45	45
Superplastifiant SIKA Viscocrete 5400F (kg/m ³)			13,70	17,25
Superplastifiant Glénium 27, MBT (kg/m ³)	10	11,25		

Fibres IFT Inox droites (long.30mm, diam.6mm) (kg/m ³)			85	85
Eau totale (kg/m ³)	178	183	172	178
E/C	0,45	0,40	0,38	0,39

Tableau II-1 : Composition des bétons de formulation Andra : B1, B2, B1F et B2F

	T1	T3
L (kg/m ³)	395 (148 CEM I+128 FS+119 CV)	395 (79 CEM I+128 FS+188 laitier)
Sable (0/5)	813	813
Petits gravillons (5/8) (kg/m ³)	185	185
Gros gravillons (8/12) (kg/m ³)	850	850
% Superplastifiant	1,3	1,3
Eau totale (kg/m ³)	158	170
E/L	0,4	0,43

Tableau II-2 : Composition des bétons bas pH : T1 et T3

II.A.3 Procédures de coulage et mode de conservation

II.A.3.1 Cas de la pâte

La pâte de ciment est gâchée dans un malaxeur normalisé en suivant la procédure suivante :

- Introduction de l'eau puis du ciment
- Malaxage à vitesse lente pendant 90s
- Temps d'arrêt de 30s pour ramener la pâte adhérente à la cuve du malaxeur dans la zone de malaxage
- Nouvelle séquence de malaxage à vitesse lente pendant 90s

Après le malaxage, la pâte est introduite en deux couches dans un moule de trois éprouvettes prismatiques 4cmx4cmx16cm, préalablement huilé afin de permettre un décoffrage facile. Chaque couche est vibrée à l'aide de 60 coups imprimés par une table à choc sur laquelle est fixé le moule. Après avoir arasé le moule, celui-ci est recouvert d'un film cellophane pour empêcher le départ d'eau des échantillons et stocké dans une salle de conservation ($T=20^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR}= 95 \pm 5\%$) pendant une période de 24 h au bout de laquelle on procède au démoulage. Les éprouvettes sont ensuite conservées en cure endogène dans des poches plastiques étanches pendant au moins 28 jours.

II.A.3.2 Cas du béton

Le béton est gâché dans un malaxeur normalisé en suivant la procédure suivante :

- humidification du malaxeur
- introduction des gravillons
- introduction du ciment
- introduction du sable
- malaxage à sec pendant deux minutes
- introduction progressive de l'eau mélangée au superplastifiant
- malaxage pendant une minute
- vérification des propriétés d'ouvrabilité (cf. Paragraphe II.A.4.1.1) et ajustement si nécessaire,
- malaxage final pendant deux minutes
- vidange du malaxeur pendant 15 secondes.

On remplit ensuite les moules préalablement huilés en 2 couches vibrées sur table vibrante. Ils sont ensuite immédiatement entreposés dans une salle de conservation humide ($T= 20^{\circ}\text{C}$, $\text{HR}= 95 \pm 5\%$), où ils sont recouverts d'une bâche en plastique. Les éprouvettes sont démoulées 24h après le coulage et conservées en cure endogène dans des poches plastiques étanches. La durée minimale de cure est de 28j pour les bétons à base de CEMI et 3 mois pour les bétons à base de CEMV.

II.A.4 Caractérisation des matériaux

II.A.4.1 Matériaux à l'état frais

II.A.4.1.1 Affaissement au cône d'Abrams

L'essai d'affaissement au cône d'Abrams est réalisé suivant les prescriptions de la norme NF EN 12350-2 [Norme 2]. L'essai consiste à quantifier l'ouvrabilité du béton frais par la mesure de l'affaissement d'un cône de béton sous l'effet de son propre poids. Selon la valeur de l'affaissement, quatre classes de consistance croissante sont définies : ferme, plastique, très plastique et fluide. Le béton est introduit dans un moule tronconique sans fond de 30cm de haut, de 20cm de diamètre en sa partie inférieure et de 10cm de diamètre en sa partie supérieure, posé sur une plaque d'appui et préalablement huilé. Le moule est rempli en trois couches d'égale hauteur qui sont mises en place au moyen d'une tige de piquage actionnée 25 fois par couche afin de bien la tasser. Après avoir arasé le bord supérieur du moule, celui-ci est soulevé avec précaution. Le béton n'étant plus maintenu s'affaisse plus ou moins suivant sa consistance caractérisée par l'affaissement, arrondi au centimètre près, mesuré grâce à une règle graduée fixée sur la plaque d'appui. La mesure doit être effectuée sur le point le plus haut du béton affaissé dans l'instant suivant l'enlèvement du moule.

II.A.4.1.2 Mesure de la masse volumique apparente

La masse volumique à l'état frais du béton est calculée lors de chaque coulage conformément à la réglementation en vigueur NF EN 12350-6 [Norme 3] en appliquant la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \text{II-1}$$

Où :

ρ (kg/m³) : masse volumique du béton frais

m_1 (kg) : masse du récipient

m_2 (kg) : masse du récipient plus la masse de béton contenu dans le récipient

V (m³) : volume du récipient.

II.A.4.1.3 Mesure de la teneur en air occlus

On détermine la teneur en air occlus des bétons, moyennant un aéromètre, suivant la réglementation AFNOR NF P 18-353 [Norme 4]. La méthode est basée sur la compressibilité de l'air contenu dans le béton frais. On remplit l'aéromètre de béton, sans oublier de le vibrer. Le béton est ensuite mis en communication avec un volume connu d'air en surpression. La valeur de la pression résultante permet de déterminer la teneur en air du béton. Pour être certain que l'aéromètre contenant le béton soit parfaitement rempli, on complète avec de l'eau après la mise en place du couvercle. La teneur en air du béton peut être lue directement sur un manomètre étalonné situé au niveau du couvercle de l'aéromètre.

II.A.4.2 Matériaux à l'état durci

II.A.4.2.1 Caractéristiques mécaniques

II.A.4.2.1.1 Résistance en compression uniaxiale

L'essai de détermination de la résistance à la compression sur béton durci suit la référence normative NF EN 12390-3 [Norme 5]. L'essai consiste à appliquer la charge sans choc et à l'accroître de façon continue à une vitesse constante jusqu'à la rupture. La résistance en compression est donnée par l'équation suivante :

$$f_{cm} = \frac{F}{A_c} \quad \text{II-2}$$

Où :

f_{cm} (MPa) : résistance en compression,

F (N) : charge maximale,

A_c (mm²) : aire de la section de l'éprouvette sur laquelle la force est appliquée.

L'essai est réalisé sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 22 cm dont les extrémités sont rectifiées pour être planes et parallèles. La charge appliquée sur les éprouvettes est assurée par une presse hydraulique de 3000 KN contrôlée en force et conforme à la norme NF P18-411 [Norme 6]. La vitesse de chargement appliquée est égale à 0,5 MPa/s. La résistance en compression est calculée en prenant la moyenne des résistances obtenues sur 3 éprouvettes.

II.A.4.2.2 Caractéristiques physiques

II.A.4.2.2.1 Porosité accessible à l'eau

Les essais sont réalisés selon le protocole AFPC-AFREM [AFPC, 1997] repris dans [GranduBé, 2007]. Les échantillons sont préalablement saturés sous vide dans un dessiccateur pendant une période d'au moins 24h. Ils sont ensuite soumis à une pesée hydrostatique puis à une pesée en air, afin de déterminer leur volume apparent donné par :

$$V_a = \frac{m_{sat}^{air} - m_{sat}^{hyd}}{\rho_e} \quad \text{II-3}$$

Avec :

m_{sat}^{air} (kg) : masse saturée obtenue par pesée à l'air

m_{sat}^{hyd} (kg) : masse saturée obtenue par pesée hydrostatique

ρ_e (kg.m⁻³) : masse volumique de l'eau

La dernière étape de l'opération est l'étuvage des échantillons à 105°C jusqu'à masse constante, considérée comme étant la masse sèche m_s . Ceci permet d'obtenir le volume des vides initialement occupé par l'eau, par l'intermédiaire de la différence entre la masse à l'état saturé et la masse sèche.

D'où la porosité accessible à l'eau :

$$\emptyset = \frac{V_v}{V_a} = \frac{m_{sat}^{air} - m_s}{\rho_e V_a} \quad \text{II-4}$$

D'après l'équation (II-3), il vient :

$$\emptyset = \frac{m_{sat}^{air} - m_s}{m_{sat}^{air} - m_{sat}^{hyd}} \quad \text{II-5}$$

La masse volumique apparente sèche ρ_s est donnée par :

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_a} = \frac{\rho_e m_s}{m_{sat}^{air} - m_{sat}^{hyd}} \quad \text{II-6}$$

II.A.4.2.2 Perméabilité au liquide

Le principe de l'essai consiste à soumettre une éprouvette cylindrique à un gradient de pression liquide constant. Pour les raisons évoquées plus haut, l'éthanol dont la masse volumique à 20°C est de 790 kg/m³ et la viscosité dynamique de 1,20 × 10⁻³ Pa.s, est utilisé pour notre étude. La perméabilité intrinsèque est déterminée à partir de la mesure du débit en régime permanent. Les essais sont réalisés sur un perméamètre à eau existant au LMDC (Figure II-1)

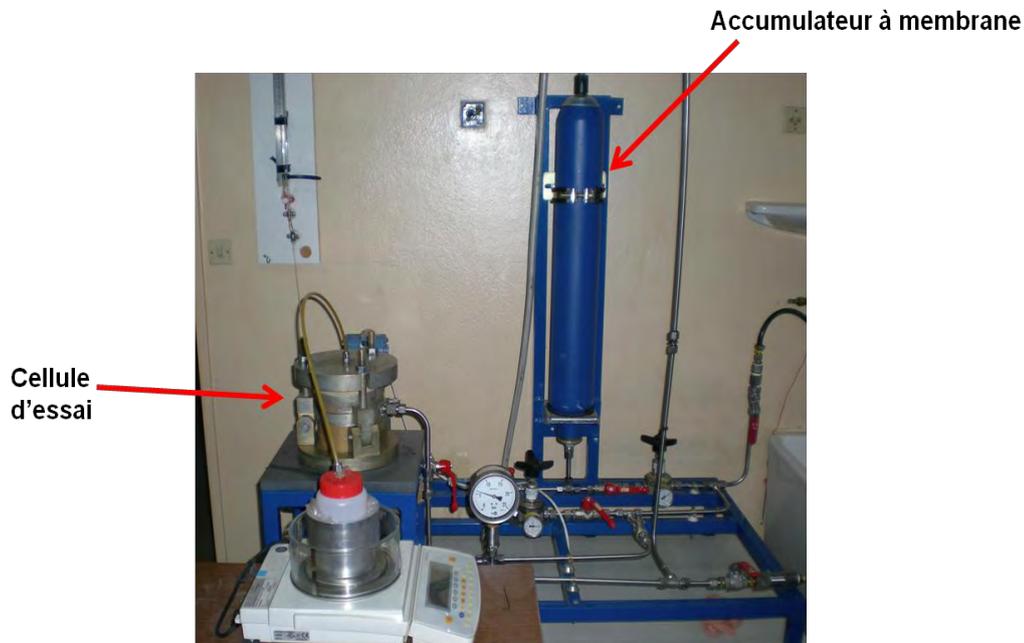


Figure II-1 : Perméamètre au liquide développé au LMDC

La mise sous pression de l'éthanol est réalisée par l'intermédiaire d'un accumulateur à membrane alimenté par une bouteille d'azote. Le remplissage de ce dernier est effectué grâce à une pompe hydraulique. L'accumulateur est relié à la cellule d'essai par un circuit de distribution sur lequel est monté un manomètre permettant la mesure de la pression d'injection, régulée par le détendeur placé en amont de l'accumulateur.

L'éprouvette de dimensions ($\phi=11,2\text{cm}$, $h=3\text{cm}$) est préalablement mise à l'étuve à 50°C puis à 80°C et enfin à 105°C jusqu'à masse constante pour évacuer toute l'eau libre restante. Elle est ensuite résinée latéralement puis saturée à l'éthanol par imbibition. Au moment de l'essai, l'étanchéité latérale de l'éprouvette est assurée par un manchon en latex sur lequel est exercée

une pression de confinement par l'intermédiaire d'un circuit pneumatique. La pression de confinement doit être au minimum égale à environ 1,5 fois la pression d'injection. Des jeux de cales d'épaisseur variable permettent de ramener la hauteur de l'échantillon à celle de la cellule d'essai. L'évolution du débit en sortie de la cellule de percolation est suivie par pesées au moyen d'une balance dont la précision est de l'ordre du milligramme, reliée à un ordinateur muni d'un logiciel d'acquisition. La gamme de perméabilité mesurable est comprise entre 10^{-22} m^2 et 10^{-16} m^2 .

II.A.4.2.2.3 Perméabilité au gaz

Le principe de l'essai est identique à celui de la perméabilité au liquide décrit précédemment. Le gaz utilisé est de l'oxygène dont la viscosité dynamique est de $2,02 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ à 20°C . L'essai est réalisé sur un perméamètre à charge constante de type Cembureau dont le schéma de principe est donné ci-après (Figure II-2).

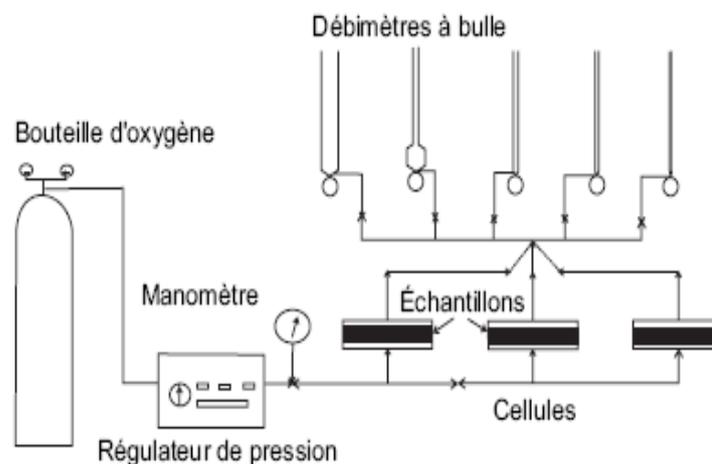


Figure II-2 : Schéma de principe du perméamètre Cembureau

L'éprouvette de forme cylindrique est préalablement séchée progressivement à l'étuve d'abord à 50°C , puis à 80°C et à 105°C jusqu'à masse constante pour minimiser les gradients thermiques. Elle est ensuite placée dans un dessiccateur contenant du gel de silice pour être à température ambiante. Avant le lancement des essais, l'échantillon est recouvert latéralement d'une feuille d'aluminium autocollant puis mis en place dans un manchon en polyuréthane autour duquel est exercée une pression de confinement d'au moins une fois et demie la pression d'injection, grâce à une chambre à air gonflable en caoutchouc alimentée par une bouteille d'air industriel (Figure II-3).

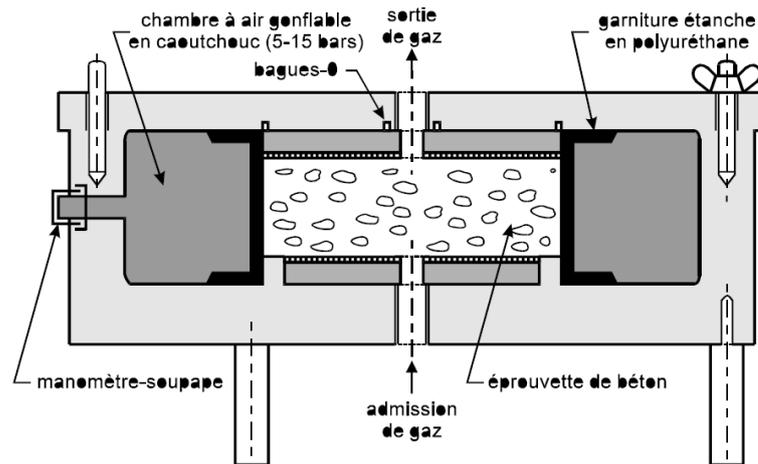


Figure II-3 : Cellule pour les essais de perméabilité au gaz

La pression d'essai peut alors être appliquée. Le débit en sortie de cellule est mesuré grâce à un débitmètre à bulle. Le suivi du débit est effectué jusqu'à l'obtention du régime permanent.

Comme il a été expliqué plus haut, il faut distinguer la part d'écoulement laminaire de la part d'écoulement moléculaire, qui d'après le modèle proposé par Klinkenberg, évolue de façon linéaire avec l'inverse de la pression moyenne. En traçant la courbe représentant la perméabilité mesurée en fonction de l'inverse de la pression moyenne pour trois pressions d'essai différentes, on obtient donc une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à la perméabilité intrinsèque et dont la pente représente le coefficient de Klinkenberg qui prend en compte la part d'écoulement moléculaire.

II.A.4.2.2.4 Porosimétrie au mercure

Le principe de cet essai a été expliqué dans le précédent chapitre lors de la description de la microstructure de la pâte de ciment. Une partie de nos analyses a été faite au CERIB et le reste au CEA Marcoule. Le porosimètre utilisé au CERIB est équipé de deux postes basse et haute pression : « Pascal 140 » ($0,01 \text{ kPa} < P_{\text{Hg}} < 100 \text{ kPa}$) et « Pascal 440 » ($0,1 \text{ MPa} < P_{\text{Hg}} < 400 \text{ MPa}$) permettant d'accéder aux pores de rayon compris entre 1,8 et 60 000 nm. Les échantillons sont préalablement séchés par étuvage à 45°C en présence de gel de silice pendant 55 jours. Le porosimètre utilisé au CEA Marcoule est un Micromeritics Autopore IV 9500 avec une pression de mercure injecté variant de 0,001 à 430 MPa. Le prétraitement des échantillons consiste en une trempe dans l'azote liquide pendant 10 min suivi d'une lyophilisation à -50°C et 0,12 mbar de pression jusqu'à masse constante.

II.A.4.2.2.5 Analyse thermogravimétrique

Le principe de l'essai consiste à enregistrer les variations de masse d'un échantillon soumis à une élévation de température dans le but de quantifier les phases minéralogiques en présence. Dans le cas d'un matériau cimentaire, on observe généralement une première chute de masse entre 90°C et 400°C correspondant au départ d'eau libre ainsi qu'à la déshydroxylation des C-S-H et de l'ettringite. Une deuxième chute de masse attribuée à la déshydroxylation de la portlandite est enregistrée entre 450°C et 550°C. Enfin, les pertes de masse enregistrées entre 600°C et 1000°C correspondent à la décomposition des différentes variétés de CaCO_3 formé à l'issue de la carbonatation. Thiery [Thiery, 2005] a montré qu'au fur et à mesure de la progression de la carbonatation, il apparaît 3 plages de température chacune associée à un mode de décomposition du CaCO_3 . Le premier mode situé entre 780°C et 990°C détecté sur des tranches prélevées en zone partiellement ou totalement carbonatées est probablement associé à la phase la plus stable du CaCO_3 qui est la calcite. Les deux autres modes situés respectivement entre 680°C et 780°C, et entre 550°C et 680°C, observés sur des tranches prélevées dans des zones où la carbonatation est plus ou moins prononcée correspondent nécessairement aux phases moins stables. Pour une analyse plus parlante, les courbes dérivées des courbes ATG appelées DTG (dérivées thermogravimétrique) sont plus pertinentes car elles présentent des pics nets correspondant aux points d'inflexion des courbes ATG (Figure II-4).

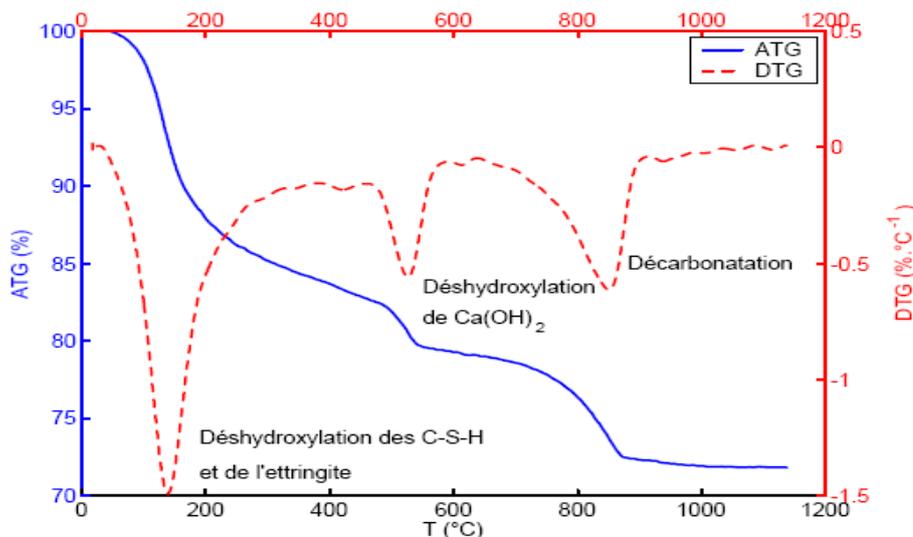


Figure II-4 : Exemple de courbes ATG et DTG pour une pâte de ciment CEMI partiellement carbonatée d'après [Thiery, 2005]

II.A.4.2.2.6 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayon X est une méthode d'analyse physico-chimique permettant d'identifier les phases cristallines d'un minéral telles que la portlandite, l'ettringite, la calcite...dans le cas d'une pâte de ciment. Elle ne permet pas cependant de déterminer les phases amorphes ou semi-cristallins (cas des C-S-H).

L'échantillon est préparé sous la forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon. Ces rayons X lorsqu'ils frappent un morceau de matière sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Les rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors les interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructrices dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction (Figure II-5)

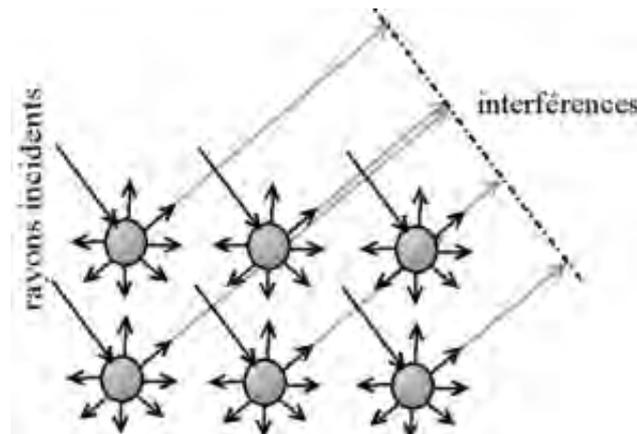


Figure II-5 : Interférences des ondes diffusées-phénomène de diffraction

Donc pour certains angles de déviation du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffractogramme. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X. C'est la ligne de fond du signal.

II.B Essais relatifs aux différents phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation

II.B.1 Cas des transferts hydriques : les isothermes de sorption/désorption d'eau

Les essais sont menés à 3 températures différentes : 20°C, 50°C et 80°C. Même si les essais de cicatrisation ne seront menés qu'à 20°C, les isothermes à 50°C et 80°C sont cependant nécessaires pour compléter l'étude sur les transferts hydriques. Elles sont effectuées en enceinte climatique.

Les isothermes à 20°C sont réalisées en salle climatisée, dans des cellules étanches placées dans une boîte à gants qui permet de protéger les échantillons du CO₂ atmosphérique par balayage à l'azote (Figure II-6). Le balayage est effectué en mettant la boîte à gants sous une pression d'azote qui est ensuite évacuée via un petit orifice aménagé sur le couvercle de la boîte. Précisons que cet orifice reste tout le temps obturé en dehors du balayage. L'humidité relative au sein des cellules est réglée au moyen de solutions salines sursaturées disposées dans des coupelles et contrôlée régulièrement via un thermohygromètre relié à une sonde dont la plage de mesure s'étend de 0 à 100 % HR. Le Tableau II-3 donne les différents paliers d'humidité relative auxquels sont soumis les échantillons avec les différentes solutions salines correspondantes. Les valeurs d'HR mesurées dans les cellules d'essai ne diffèrent en moyenne que de 0,3% par rapport aux valeurs visées. Un petit ventilateur activé en permanence assure une homogénéisation de l'hygrométrie au sein de chaque cellule. L'enceinte climatique est également soumise à un balayage à l'azote régulier. Les taux de CO₂ respectifs dans la boîte à gants et dans l'enceinte climatique, avant, pendant et 24 h après le balayage à l'azote sont évalués grâce à un capteur CO₂. Le contrôle de l'équilibre se fait par un suivi régulier de l'évolution de la masse des échantillons. On suppose qu'il est atteint lorsque la masse du matériau ne varie plus de plus de 0,01% entre deux pesées successives espacées d'au moins une semaine. On considère à chaque fois une moyenne sur 3 échantillons pour une bonne représentativité des mesures. Comme l'équilibre à chaque palier d'humidité est long à atteindre sur un monolithe massif, les échantillons choisis sont des tranches de 5 mm d'épaisseur. Enfin, il est nécessaire que les matériaux utilisés soient pratiquement hydratés. En effet, si ce n'était pas le cas, les variations de masse enregistrées lors des essais ne seraient pas uniquement attribuées aux mouvements hydriques mais également aux réactions d'hydratation qui, de plus, modifieraient la structure poreuse. Pour ces raisons, les essais ont été effectués sur des matériaux âgés de plus d'une année.



Figure II-6 : Dispositif pour les isothermes à 20°C

Paliers d'humidité relative (%)	44	55	76	86	97
Solutions salines utilisées (T=20°C)	Carbonate de potassium	Bichromate de sodium	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium	Sulfate de potassium

Tableau II-3 : Paliers d'humidité relative auxquels sont soumis les échantillons

Cinq paliers d'humidité relative sont considérés. Les valeurs sont limitées à 44% car il est rare d'avoir des conditions d'application au dessous de cette valeur. Les échantillons conservés en cure endogène sont préalablement saturés sous vide. Les essais commencent par la désorption à 97% HR puis à 86% HR et à 76% HR. A partir de 76% HR, on procède à une adsorption jusqu'à l'état saturé sur une partie des échantillons en passant par les paliers d'humidité relative supérieurs (1^{er} cycle cf. Figure II-7). En même temps, la désorption se poursuit au palier inférieur (55% puis 44%) avec les échantillons restants. D'autres adsorptions à partir de ces paliers sont ensuite réalisées (2^{ème} cycle et 3^{ème} cycle (cf. Figure II-7)). Le programme expérimental est complété par l'adsorption à partir de l'état sec (obtenu après séchage à 105°C jusqu'à masse constante) jusqu'à l'état saturé en passant par les cinq paliers d'humidité relative considérés pour notre étude. Nous obtenons ainsi différents cycles (Figure II-7) qui permettront de rendre compte de l'hystérésis entre la sorption et la désorption afin d'alimenter la base de données pour la validation du modèle de réseau poreux.

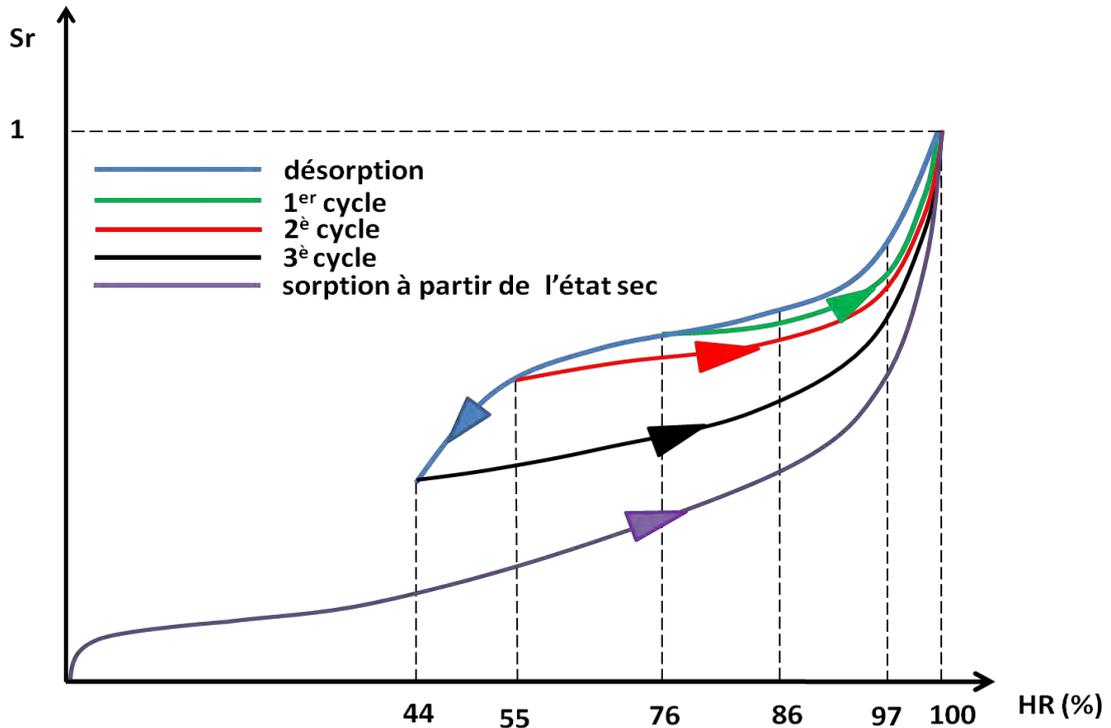


Figure II-7 : Cycles à réaliser pour les isothermes à 20°C

En parallèle aux isothermes, un suivi de cinétique de séchage (perte relative de masse en fonction du temps) à 44% HR sur des blocs de 5 cm d'épaisseur, est effectué afin de valider le modèle de transfert hydrique. Comme pour les isothermes, une moyenne sur 3 échantillons est considérée pour une bonne représentativité des mesures.

Pour la mise en place des essais, il a été procédé comme suit :

- Pesée en l'état d'éprouvettes conservées en endogène de dimensions 7cm×7cm×28cm pour les bétons et de dimensions 4cm×4cm×16cm pour la pâte de ciment.
- Saturation sous vide.
- Pesées hydrostatique et en air des éprouvettes pour la détermination de leur masse volumique en l'état. Ceci permettra, avec la connaissance de leur masse volumique sèche, d'évaluer leur degré de saturation en sortie de cure endogène et donc de leur hygrométrie interne, à partir de l'isotherme.
- Sciage sous eau des éprouvettes en prismes de dimensions 7cm×3,5cm×0,5cm pour les isothermes sur bétons et 4cm×4cm×0,5cm pour les isothermes sur pâte. Les blocs prévus pour le suivi de cinétique de séchage sont de dimensions 6cm×3,5cm×5cm pour les bétons et 6cm×3,5cm×5cm pour la pâte. Le sciage est immédiatement suivi d'une conservation

sous eau. Pour s'affranchir des effets de peau, les faces exposées à l'ambiance lors de l'essai ne sont pas des faces coffrées.

- Numérotation des échantillons tout en les conservant dans l'eau.
- Pesées hydrostatique et en air des échantillons pour la détermination de leur volume apparent des échantillons.
- Résine sur les faces latérales pour un séchage unidirectionnel.
- Resaturation sous vide des échantillons après séchage de la résine.
- Pesée en air pour la détermination de la masse de résine.
- Lancement des essais par la mise en ambiance des échantillons.

Les échéances de pesée des échantillons sont de 24h, 2j, 3j, 6j puis toutes les semaines jusqu'à stabilisation de la masse. Notons que tous les essais ont été lancés après le démarrage de la thèse et ont duré en moyenne plus d'une année et demie.

Deux séries d'essais préliminaires ont été menées pour les isothermes à 50°C et 80°C avant le lancement définitif des essais. En effet au moment de peser les échantillons, il faudra les sortir de l'enceinte avec le risque que l'humidité s'y condense d'une part et qu'ils se carbonatent d'autre part.

Au cours de la première série d'essais, l'effet de la périodicité des pesées sur les pertes de masse est évalué, pour voir si la condensation est préjudiciable aux résultats obtenus. Six échantillons de béton à base de CEM I initialement séchés à 80°C sont mis dans l'enceinte régulée à 80°C et à 76% HR pendant une semaine. Deux échantillons sont pesés quotidiennement (Ech 1 et Ech 2), deux autres pesés à mi-échéance (Ech 3 et Ech 4) et les deux restants pesés uniquement en fin d'échéance (Ech 5 et Ech 6). La comparaison des résultats obtenus montre que la variation relative de masse est quasiment la même pour les six échantillons. Ce qui signifie que l'effet de la condensation d'humidité est le même quelle que soit l'échéance de pesée. Par ailleurs, il apparaît sur les courbes que l'équilibre est rapidement atteint (Figure II-8).

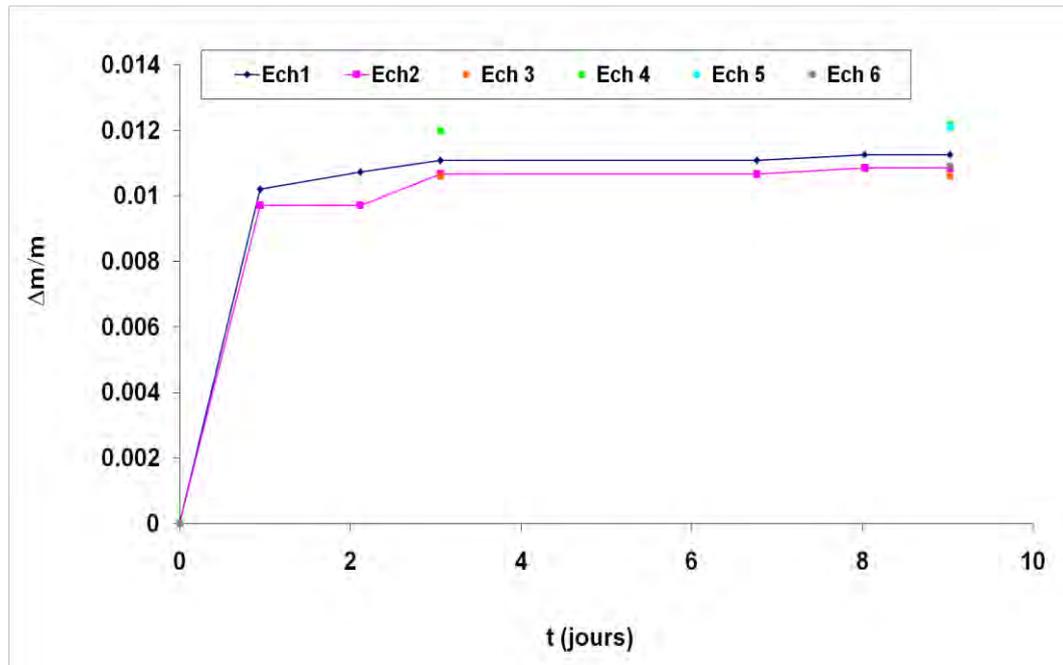


Figure II-8 : Courbe de suivi de masse lors de l'évaluation de l'effet de condensation ($T=80^\circ\text{C}$, $\text{HR}=76\%$)

Au cours de la deuxième série d'essais, l'effet de la carbonatation est évalué. En effet, le colmatage des pores dû à la formation de calcite modifie la cinétique de transfert et la structure du matériau si la carbonatation se propage. Deux échantillons de béton à base de CEM V, initialement saturés sous vide, sont mis dans l'enceinte régulée à 80°C et $50\%\text{HR}$. Ces conditions expérimentales correspondent à un niveau de séchage avancé des échantillons qui favorise le transport des ions Ca^{2+} de la solution interstitielle, dont le croisement avec le flux de CO_2 entrant est à l'origine de la carbonatation. Le choix d'un matériau à base de CEMV par rapport à un matériau CEMI s'explique par le fait qu'au cours d'essais de carbonatation accélérée, à même échéance, la profondeur carbonatée est plus importante pour le matériau à base de CEMV, du fait de leur potentiel carbonatable inférieur à pression atmosphérique [Hyvert et *al.*, 2010]. Ceci sera étudié ultérieurement. L'expérience dure une semaine pendant laquelle les échantillons sont pesés quotidiennement. Ces derniers, étant alors forcément affectés par la carbonatation, sont saturés à nouveau. Puis l'essai est relancé dans les mêmes conditions que précédemment. L'idée est en fait d'apprécier l'effet de la carbonatation sur la cinétique de séchage. Même si elle n'est que superficielle, la carbonatation des échantillons a bien eu lieu. Elle a été vérifiée par projection à la phénolphtaléine.

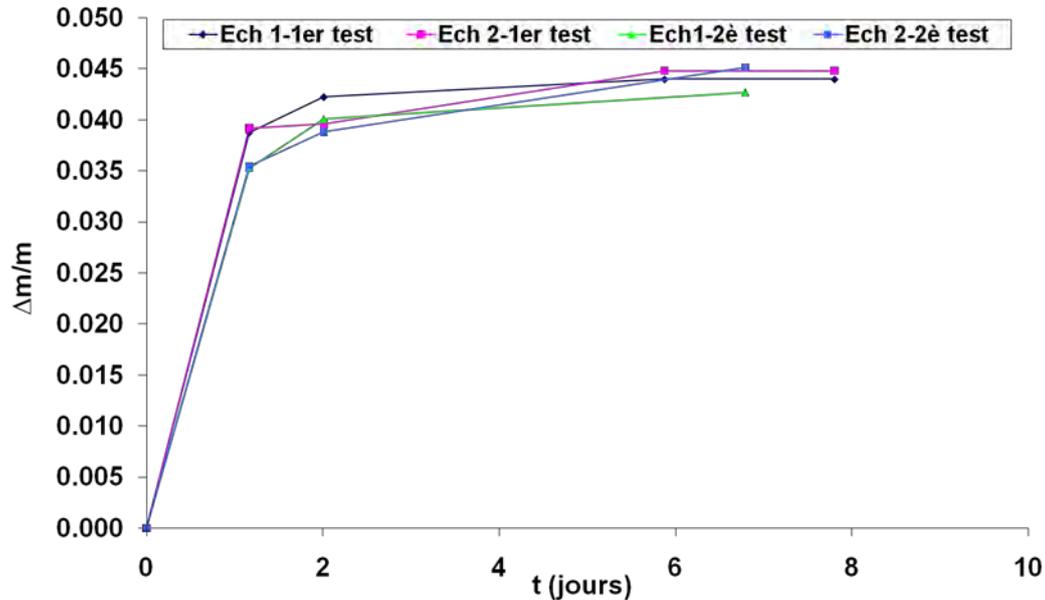


Figure II-9 : Courbe de suivi de masse lors de l'évaluation de l'effet de la carbonatation (T=80°C, HR=50%)

D'après les résultats, les pertes de masses obtenues dans les premiers jours sont plus faibles lors du deuxième test à cause de la carbonatation (Figure II-9). Malgré ceci, les courbes semblent tendre vers la même asymptote ; cela signifie que l'isotherme n'est pas fortement modifiée quand la carbonatation reste très superficielle. Par contre si ce phénomène s'amplifie sur la durée, comme dans le cas de suivis de cinétiques de séchage où les temps de contacts sont plus longs, les données récupérées peuvent se trouver erronées, alors qu'elles sont des données nécessaires à la validation des modèles de séchage.

Notons toutefois que ces essais préliminaires ont été réalisés sans balayage à l'azote afin d'amplifier les phénomènes, ce qui bien sûr n'est pas le cas lors des essais définitifs destinés à s'affranchir au maximum de la carbonatation. Les tests de vérification réguliers du taux de CO₂ résiduel après balayage à l'azote dans l'enceinte ont été menés et les résultats sont très satisfaisants (taux maintenu à 0 ppm avant injection et après 24h sans injection). Le balayage à l'azote est effectué directement par une des parois latérales de l'enceinte munie d'une ouverture.

II.B.2 Cas de la décalcification

Les essais sont menés uniquement sur pâte de ciment car les résultats de lixiviation sur bétons sont déjà disponibles [Camps, 2008]. Les essais sont prévus sur 180 jours. La résolution numérique du modèle de décalcification développé par Mainguy et al. [Mainguy et al., 2000] (cf. Chapitre Modélisation) en unidirectionnel sur notre pâte de ciment a permis de fixer l'épaisseur de l'échantillon à 0,8cm. Les tranches de 4cm×4cm×0,8cm obtenues par sciage sous eau sont résinées sur le pourtour pour une lixiviation unidirectionnelle. 18 échantillons sont prévus dont 9 serviront pour le suivi de la profondeur dégradée en fonction du temps et les 9 autres pour les essais de caractérisation du matériau lixivié (porosité accessible à l'eau, porosimétrie mercure et isothermes). Afin de mettre en évidence le processus diffusionnel du phénomène de décalcification, les échéances de suivi de la profondeur dégradée et de la quantité d'espèces lixiviées sont plus ou moins équi-réparties sur une échelle en racine carrée du temps. La profondeur dégradée est déterminée par sciage de l'échantillon puis par projection de phénolphthaléine. La profondeur moyenne est estimée en faisant la moyenne des valeurs mesurées sur 8 points.

Les essais de lixiviation sont réalisés avec de l'eau déminéralisée à pH=7 maintenu constant par ajout fréquent d'acide nitrique. Adenot [Adenot, 1992] a été le premier à utiliser cette méthode. Elle a depuis été adoptée par d'autres chercheurs [Bourdette, 1994] [Tognazzi, 1998] [Codina, 2007]. Le volume V d'eau déminéralisée utilisé par Adenot correspond à un rapport S/V de 8m^{-1} , S étant la surface exposée des échantillons. Si on adoptait la même valeur du rapport S/V pour nos essais, le volume d'eau nécessaire serait de 7.2l. Il est évident que si on choisissait une valeur du rapport S/V plus élevée (25m^{-1} pour [Tognazzi, 1998]), on se retrouverait avec un volume d'eau encore plus faible, soit 2.3l. Or l'inconvénient d'un faible volume de solution agressive est son renouvellement fréquent pour conserver un potentiel d'attaque constant (maintien du gradient en calcium entre l'éprouvette et la solution). Nous retenons finalement pour nos essais, le rapport S/V adopté par [Codina, 2007] qui est de 1.8m^{-1} conduisant à un volume d'eau déminéralisée égal à 30l. Les essais sont réalisés dans un bac en plastique étanche d'une contenance de 40l environ muni d'une vanne qui permet de le vidanger. Une électrode de pH, plongée dans la solution agressive, est reliée à un système de régulation qui grâce à une pompe péristaltique, y injecte de l'acide nitrique dilué dosé à 0,2 mol/l dès que la consigne pH=7 est dépassée. La concentration de l'acide nitrique est la même que celle rencontrée dans la littérature [Tognazzi, 1998] [Codina, 2007]. Une traversée pour cette injection d'acide est disponible sur le bac. L'homogénéisation de

l'eau acidifiée pour une mesure correcte du pH se fait par brassage de la solution au moyen d'une pompe en circuit fermé. A partir d'une certaine valeur, le volume d'acide injecté modifie sensiblement celui de la solution agressive qui doit alors être renouvelée. C'est le critère de renouvellement retenu par Adenot [Adenot, 1992] et Tognazzi [Tognazzi, 1998] ; la concentration d'acide dans la solution agressive atteignant dans ces cas une valeur de 5 à 7 mmol/l. Or pour nos essais, des prélèvements réguliers sont effectués pour maintenir constant le volume de l'eau déminéralisée. Nous procédons alors à un renouvellement lorsque la quantité cumulée d'acide injecté ramenée au volume du bain devient égale à 20 mmol/l. Ceci correspond à un volume de solution d'acide de 3l. Un bullage à l'azote est réalisé pour s'affranchir de la carbonatation. Enfin, un système de grille en plastique suspendu par des fils aux extrémités du bac permettra de maintenir les échantillons dans la solution.

II.B.3 Cas de la carbonatation : essais de carbonatation accélérée

L'essai de carbonatation accélérée est réalisé selon le protocole AFPC-AFREM [AFPC, 1997]. Les matériaux sont carbonatés en les plaçant dans une enceinte dans laquelle la température est de 20° C et l'humidité relative fixée à 65% grâce à une solution saline sursaturée de nitrite de sodium. Il y règne un taux de CO₂ de 50%, maintenu grâce à un capteur relié à un boîtier de commande lui même relié à une électrovanne.

La profondeur carbonatée est déterminée par fendage de l'échantillon puis par projection de phénolphtaléine qui vire immédiatement au rose violacé au contact d'une zone saine (pH~13) mais reste incolore au contact d'une zone carbonatée (pH~9). Comme pour les essais de lixiviation, la profondeur moyenne est estimée en faisant la moyenne des valeurs mesurées sur 8 points situés sur une zone où le front de carbonatation est régulier (Figure II-10)

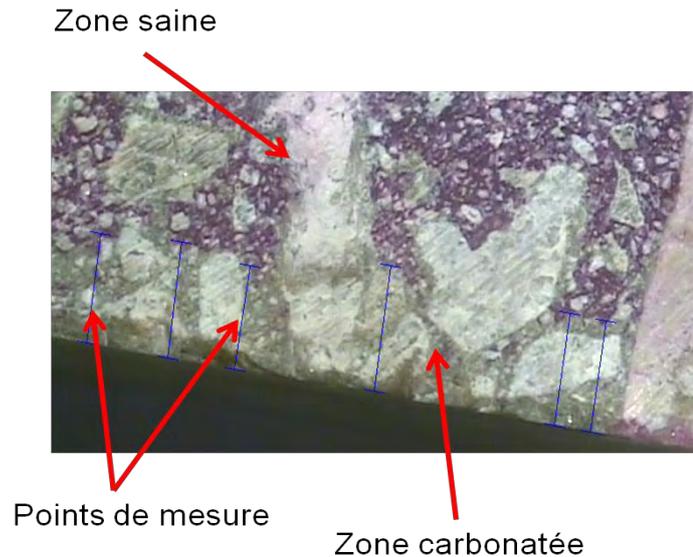


Figure II-10 : Mesure de la profondeur carbonatée

Le suivi de la profondeur carbonatée en fonction du temps est nécessaire pour accéder au coefficient de diffusion du CO_2 dans le matériau.

En parallèle, des suivis de masse sont effectués, car la formation de carbonates (masse molaire de la calcite supérieure à celle de la portlandite) ou la mise en équilibre hydrique avec l'ambiance de conservation modifient la masse des échantillons. Cette précaution permet de vérifier indirectement le bon préconditionnement des échantillons et de détecter d'éventuelles perturbations au sein de l'enceinte.

Comme nous le verrons plus loin, la pâte de ciment durcie présente une porosité accessible à l'eau assez importante, de l'ordre de 45%. Il est estimé que sa carbonatation devrait se faire assez rapidement. Ceci a été établi d'après les résultats obtenus par Camps [Camps, 2005]. Après 65 jours de carbonatation accélérée sur pâtes de ciment CEMI ($E/C=0,43$) ayant une porosité de 30%, Camps mesure une profondeur carbonatée de 1,2 mm. Des résultats quasiment similaires ont été obtenus sur des mortiers confectionnés avec le même ciment et de même rapport E/C mais dont la porosité est 18%. Pour des rapports E/C plus importants (resp. 0,57 et 0,65) donnant lieu à des porosités plus élevées (resp. 19% et 20%), Camps trouve sur les mortiers une profondeur carbonatée multipliée respectivement par 6 et par 10. Ce qui devrait être également le cas sur pâtes de ciment conformément à l'estimation que nous avons faite. Les essais sur pâte sont réalisés sur une période de 56 jours sur des tranches de dimensions $4\text{cm}\times 4\text{cm}\times 3\text{cm}$. Pour la mise en évidence du processus diffusionnel du phénomène de carbonatation, des échéances espacées en racine carrée du temps ont été fixées pour la mesure de la profondeur carbonatée.

D'après les études antérieures relatives à la carbonatation des bétons de référence Andra [Andra, 2002] menées sur des éprouvettes prismatiques de 5cm×7cm×14cm, à 3 taux de saturation initiale différents (65%, 80%, 95%) et dans les mêmes conditions d'humidité, de température et de taux de CO₂ que celles décrites plus haut, le béton à base de CEM I ne se carbonate que superficiellement. A 8 mois d'échéance, les profondeurs de carbonatation des éprouvettes correspondant au taux de saturation initial de 65% sont au plus égales à 1mm. Pour les taux initiaux 80% et 95%, aucun gradient de pH n'est mis en évidence. Les profondeurs de carbonatation sont inférieures au seuil de détection de la méthode de mesure : 0,5 mm. Les prismes de béton réalisés avec le ciment CEM V se carbonatent nettement plus vite. La carbonatation de ce béton est rapide dans les 2 premiers mois, lorsque les taux de saturation initiaux sont égaux à 65% et 80% (resp. 7,5 mm et 2,4 mm). Au bout de 8 mois, les profondeurs de carbonatation moyennes sont respectivement égales à 8,7 mm et 5,7 mm. Pour le béton à base de CEM V comme pour le béton à base de CEM I, aucun gradient de pH n'est révélé pour les prismes correspondant au taux de saturation initial de 95%, quelle que soit l'échéance. Compte tenu de ces résultats, nous avons prévu de réaliser les essais sur bétons sur une période de 180 jours sur des éprouvettes de dimensions 7cm×3,5cm×3cm.

Par précaution, des prismes d'épaisseur plus faible (2cm) sont également mis en œuvre. Ces derniers sont supposés être totalement carbonatés à la fin des essais et vont servir pour les essais de caractérisation du matériau carbonaté : porosité accessible à l'eau, porosimétrie mercure, isothermes. La carbonatation est considérée unidirectionnelle en recouvrant les échantillons sur leur épaisseur d'une feuille d'aluminium autocollant.

Protocole de mise en œuvre des essais :

- Vérification des conditions d'essais dans l'enceinte (température, humidité relative (renouvellements sels), taux de CO₂).
- Sciage sous eau des échantillons à partir d'éprouvettes conservées en endogène.
- Saturation sous vide suivie d'une pesée hydrostatique et d'une pesée en air. En effet, en connaissant le volume apparent et la masse saturée des échantillons, on peut estimer à partir de l'isotherme de désorption, la masse d'eau à perdre pour que leur humidité relative interne soit en équilibre avec celle de l'ambiance au sein de l'enceinte i.e. 65% HR. Ce mode de préconditionnement permet d'éviter le séchage des échantillons au cours des essais entraînant le colmatage des pores en surface qui va freiner, voire annihiler l'évolution du processus. Par précaution, nous avons choisi de préconditionner les

échantillons pour être à une humidité relative interne de 55% HR, cette procédure permet de compenser, au moins partiellement, la production d'eau liée au processus de carbonatation ainsi que les flux ioniques convectifs qui en résultent, pouvant dans certains cas aller jusqu'au colmatage de la porosité superficielle [Bary et Sellier, 2004].

- Séchage des échantillons à l'étuve à 40°C et pesées régulières jusqu'à atteindre les masses souhaitées.
- Recouvrement des échantillons sur leur épaisseur par de la feuille d'aluminium autocollant.
- Pesées pour déterminer les masses des feuilles d'aluminium.
- Enveloppement des échantillons dans du film cellophane et remise à l'étuve pendant une durée équivalente à celle du séchage dans le but d'homogénéiser les profils de teneur en eau.
- Enlèvement du cellophane puis lancement des essais après vérification des masses d'échantillons afin de vérifier que l'étanchéité était correcte durant le préconditionnement.

II.B.4 Processus de cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires : essais de percolation sur éprouvettes fissurées

Le processus de cicatrisation d'une fissure est expérimentalement mis en évidence par des essais de percolation sur des éprouvettes préalablement fissurées. Pour ce faire, un banc expérimental sur lequel il est possible de travailler avec un fluide percolant de nature liquide ou gazeuse, a été mis au point dans le cadre de la thèse. Les détails concernant le banc seront décrits ultérieurement. Nous allons commencer par présenter le dispositif utilisé pour générer mécaniquement une fissure dans les éprouvettes ainsi que le système mis en place pour mesurer leur ouverture, données indispensables dans l'évaluation du potentiel de cicatrisation.

II.B.4.1 Création de la fissure et mesure de son ouverture

Les essais sont réalisés sur le béton B1 ainsi que sur la pâte de ciment, coulés en éprouvette de forme annulaire de 5cm de diamètre intérieur, de 15 cm de diamètre extérieur et de 5cm de hauteur, munie d'une réservation de 1,2 cm de profondeur (Figure II-11) destinée à recevoir le dispositif de mesure de l'ouverture et à localiser la fissuration.



Figure II-11 : Forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de fissuration

La fissuration est obtenue en sollicitant l'éprouvette par des efforts de traction par l'intermédiaire d'un dispositif appelé « cœur expansif » mis au point par [Gagné et *al.*, 2001].

Le dispositif est incorporé dans la réservation centrale de l'anneau, il est destiné à exercer une pression radiale qui va provoquer un état de traction ortho-radiale dans l'anneau. La traction ortho-radiale va alors provoquer la fissuration suivant un rayon dans la zone affaiblie par la réservation supérieure. Le cœur expansif se compose de quatre éléments principaux (Figure II-12):

- Un cône en acier
- Une base de serrage
- Six pétales en acier
- Une bague de PVC

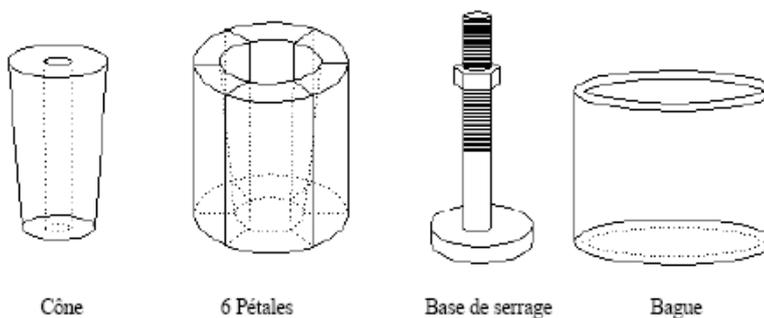


Figure II-12 : Eléments du cœur expansif

Les six pétales forment un cylindre fendu longitudinalement dont la surface extérieure est cylindrique et la surface intérieure est légèrement conique. La bague de PVC est d'abord insérée au centre de l'échantillon pour recevoir les pétales appuyés contre sa surface interne. Le cône est ensuite mis en appui sur les pétales. A l'aide de la base d'appui et de l'écrou de serrage, on fait alors progressivement descendre le cône qui force l'écartement des pétales sur

son passage. L'écartement des pétales permet d'augmenter le diamètre de la bague de PVC qui transmet sa déformation à l'anneau de l'éprouvette engendrant ainsi la fissuration de cette dernière. Pour garantir l'unicité de la fissure dans l'échantillon, une cerce en HA 6 avec une partie manquante, y est insérée au moment du coulage. La fissure apparaît ainsi dans la zone de l'éprouvette correspondant à la partie manquante de la cerce au niveau de laquelle le matériau supporte à lui seul les efforts (Figure II-13).

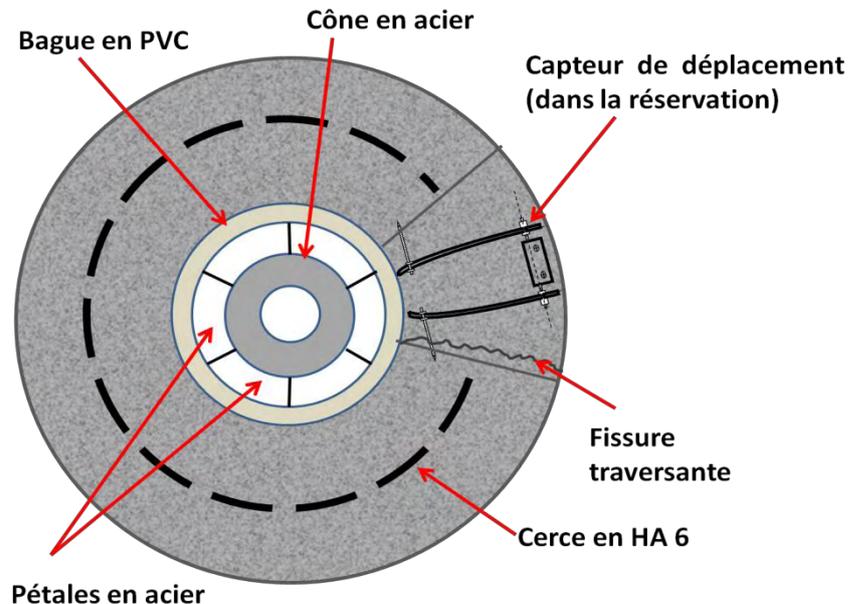


Figure II-13 : Principe de fissuration d'une éprouvette

Cette zone est pourvue d'une hauteur plus faible par rapport au reste de l'éprouvette (3cm) car elle est surmontée d'une réservation dans laquelle est disposé un capteur de déplacement qui nous permettra d'évaluer l'ouverture de la fissure créée. Afin d'imposer un trajet radial à la fissure, les bords de la réservation qui constituent des zones de singularité sont orientés suivant deux rayons de l'éprouvette. On munit l'un d'eux d'une petite fente et l'autre d'un arrondi afin que la fissure soit localisée dans la zone la moins résistante à savoir le bord muni de la fente.

Notons enfin que la fissuration des éprouvettes est réalisée dans la cellule même prévue pour les essais de percolation (cf. élément n°8 sur Figure II-15). En cours d'essai, la cellule est surmontée d'un couvercle métallique rendant impossible, la mesure directe par vidéomicroscope de l'ouverture de la fissure. Lors d'études antérieures menées au LMDC et se rapportant à ces essais de fissuration, il avait été proposé d'estimer l'ouverture de la fissure en fonction des déformations de la bague en PVC sur laquelle étaient collées des jauges, toutefois nous avons trouvé par cette méthode des ouvertures de fissure qui sont nettement

sous estimées par rapport à celle observées par vidéomicroscope. Nous avons attribué ces écarts à des différences de rigidité de la bague en PVC (modifiée plusieurs fois et épaissie) qui emmagasinant de l'énergie durant l'essai la restitue au moment de la fissuration. Elle revient ainsi à son état initial contrairement à l'éprouvette, entraînant un glissement entre la bague et l'éprouvette. Toutefois, même en utilisant une bague plus souple, le problème subsiste toujours. En effet, la présence d'éventuels efforts parasites exercés entre autres par le couvercle de la cellule de percolation au niveau de la bague est également tout à fait possible. Comme l'estimation de l'ouverture de fissure à partir des déformations de la bague en PVC s'avérait peu concluante, nous avons envisagé un autre système de mesure qui consiste à insérer au moment du coulage, une cerce en fer plat perforée sur toute sa circonférence (pour l'adhérence au béton) à l'exception d'une portion de 10cm environ. Sur cette zone de faible adhérence entre l'acier et le béton on peut maîtriser l'apparition de la fissure et coller une jauge de déformation. Comme pour la technique précédente, l'ouverture de fissure est corrélée aux déformations indiquées par la jauge. Cependant, les résultats obtenus sont une fois de plus peu probants.

Tout ceci nous a donc amené à mettre au point le capteur de déplacement évoqué plus loin. Il s'agit d'un dispositif muni de deux tiges souples en métal inoxydable sur lesquelles sont collées des jauges de déformations. Dans ce cas, l'ouverture de fissure correspond à la somme des déplacements de chaque extrémité de chacune des tiges du capteur, eux-mêmes corrélés aux valeurs de déformations indiquées par les jauges. La précision de mesure du capteur correspond à celle du bec micrométrique avec lequel il a été étalonné, soit 10 μ m. L'image du capteur ainsi que sa courbe d'étalonnage sont données à la Figure II-14.

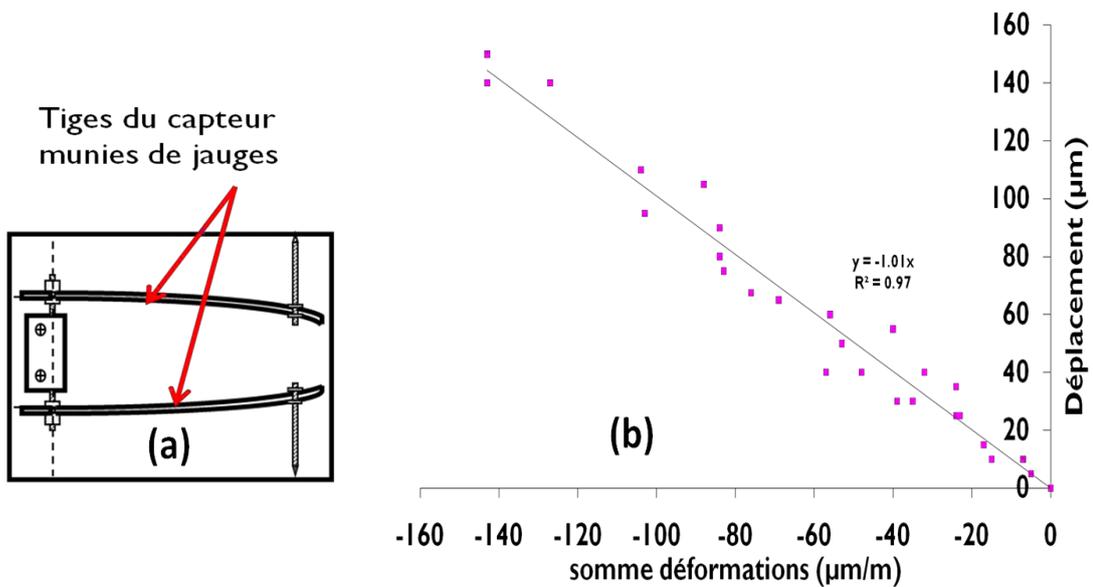


Figure II-14 : (a) Capteur de déplacement –(b) Courbe d'étalonnage du capteur

II.B.4.2 Description du banc expérimental pour les essais de percolation à travers les éprouvettes fissurées

Le banc expérimental développé pour ces essais de percolation comporte deux circuits utilisables séparément : un pour le liquide et l'autre pour le gaz. Le schéma de principe du dispositif est donné sur la Figure II-15 pour laquelle les différents éléments numérotés sont rapportés dans le Tableau II-4.

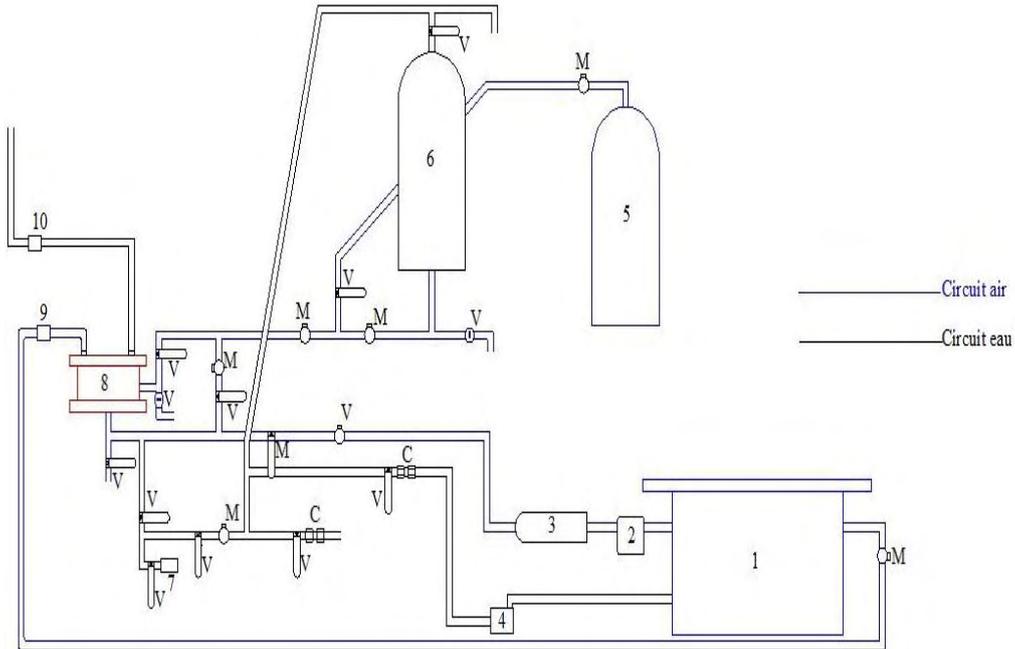


Figure II-15 : Schéma de principe du banc expérimental pour les essais de percolation

Légende	
1	Cellule de préparation
2	Pompe à air
3	Accumulateur pour gaz
4	Pompe hydraulique
5	Bouteille d'air industriel
6	Accumulateur pour le liquide
7	Capteur de pression numérique
8	Cellule de percolation
9	Débitmètre massique (gaz)
10	Pressiomètre (liquide)

Tableau II-4 : Nature des différents éléments du banc expérimental (cf. Figure II-15)

Pour les besoins de l'étude, le fluide percolant est soit de l'eau carbonatée soit du CO_2 sous forme gazeuse. Il est préparé dans une cellule étanche (Figure I-16) en plexiglas munie d'un capteur CO_2 relié à un boîtier de commande lui-même raccordé à une électrovanne branchée sur une bouteille de CO_2 . Le dispositif permet ainsi d'y maintenir la pression partielle de CO_2 constante. Pour les essais préliminaires, un taux de CO_2 de 5% a été fixé. Un manomètre mesure la pression au sein de la cellule et une soupape de contrôle tarée à la pression atmosphérique permet d'évacuer toute surpression. Enfin, un ventilateur permet d'homogénéiser le mélange gazeux.



Figure II-16 : Cellule de préparation du fluide percolant

Pour la préparation de l'eau carbonatée, on verse préalablement dans la cellule de préparation 30 l d'eau déminéralisée dans laquelle le CO_2 va se dissoudre jusqu'à atteindre une concentration correspondant à l'équilibre avec le taux de CO_2 imposé. Nous avons déjà évoqué que le CO_2 réagit avec l'eau pour former respectivement de l'acide carbonique H_2CO_3 , des ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et des ions carbonates CO_3^{2-} . Les fractions molaires de ces trois espèces à l'équilibre en fonction du pH à 20°C sont données par Thiery [Thiery, 2005]. L'eau carbonatée est par la suite acheminée grâce à une pompe hydraulique vers un accumulateur à membrane d'une capacité de 20 l, qui permet d'exercer la pression de percolation. Quand les éprouvettes sont fissurées, la pression exercée sur l'échantillon est faible, ceci afin de fixer un débit de sortie initial inférieur à 10 g/min.

L'étanchéité dans la cellule de percolation (Figure II-17), au niveau de l'extrados de l'éprouvette annulaire, est assurée grâce à un manchon en silicone autour duquel est appliqué une pression de confinement de l'ordre de 3 bars grâce à une bouteille d'air industriel.

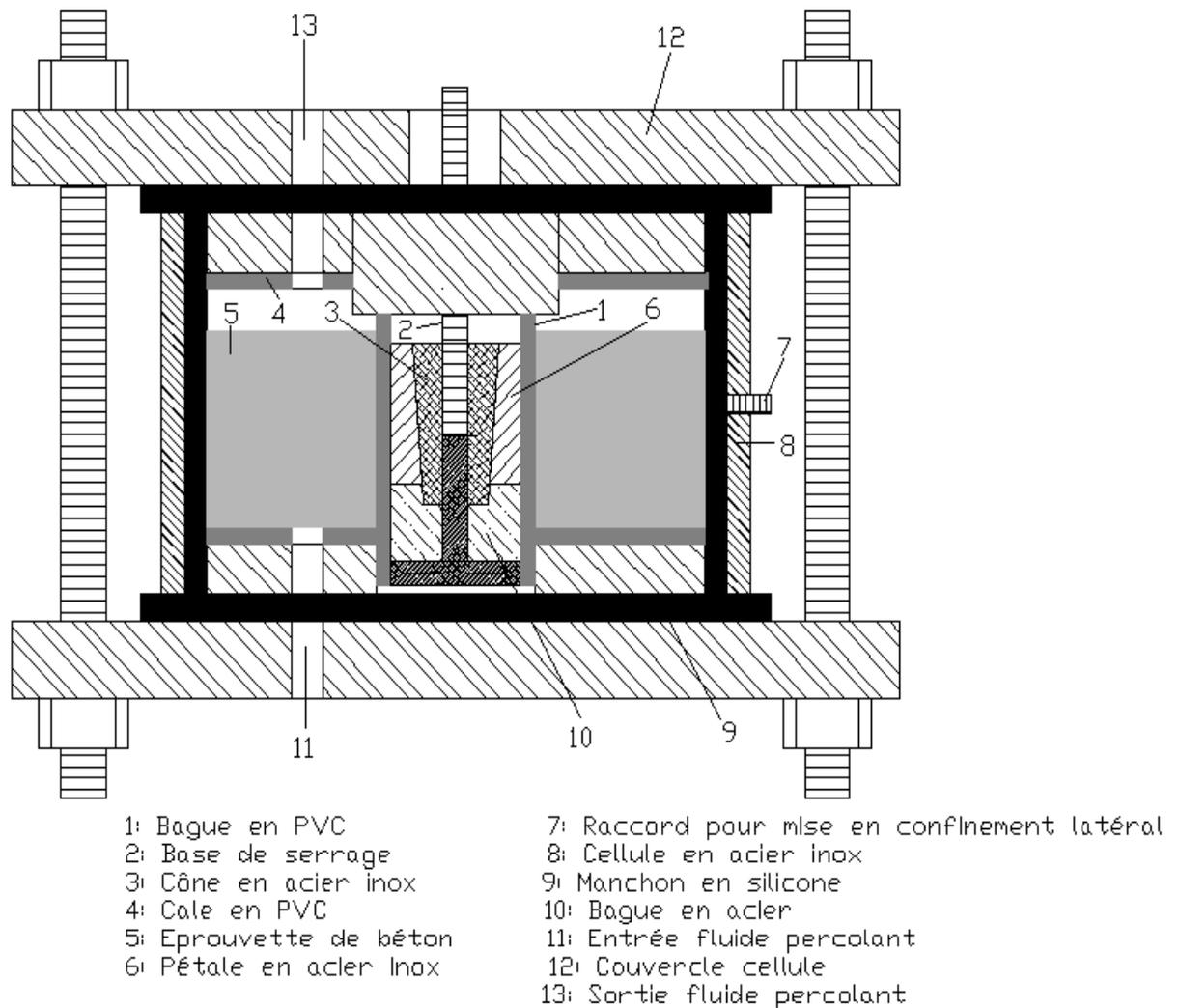


Figure II-17 : Coupe de la cellule de percolation

Au niveau de l'intrados, l'étanchéité est faite grâce au contact entre la bague en PVC et l'échantillon. Cependant par précaution, on vient appliquer un joint en silicone sur les faces supérieure et inférieure de l'échantillon au niveau de sa zone de contact avec la bague en PVC. La mesure du débit sortant est effectuée par pesées grâce à une balance reliée à un ordinateur permettant de faire une acquisition des données. Le percolât est ensuite recueilli pour déterminer sa composition chimique. Dans le cas d'une percolation au gaz, le débit est mesuré par un débitmètre massique. Le gaz est ensuite réinjecté dans la cellule de préparation où il est ré homogénéisé. Une vue d'ensemble du dispositif est donnée sur la Figure II-18.

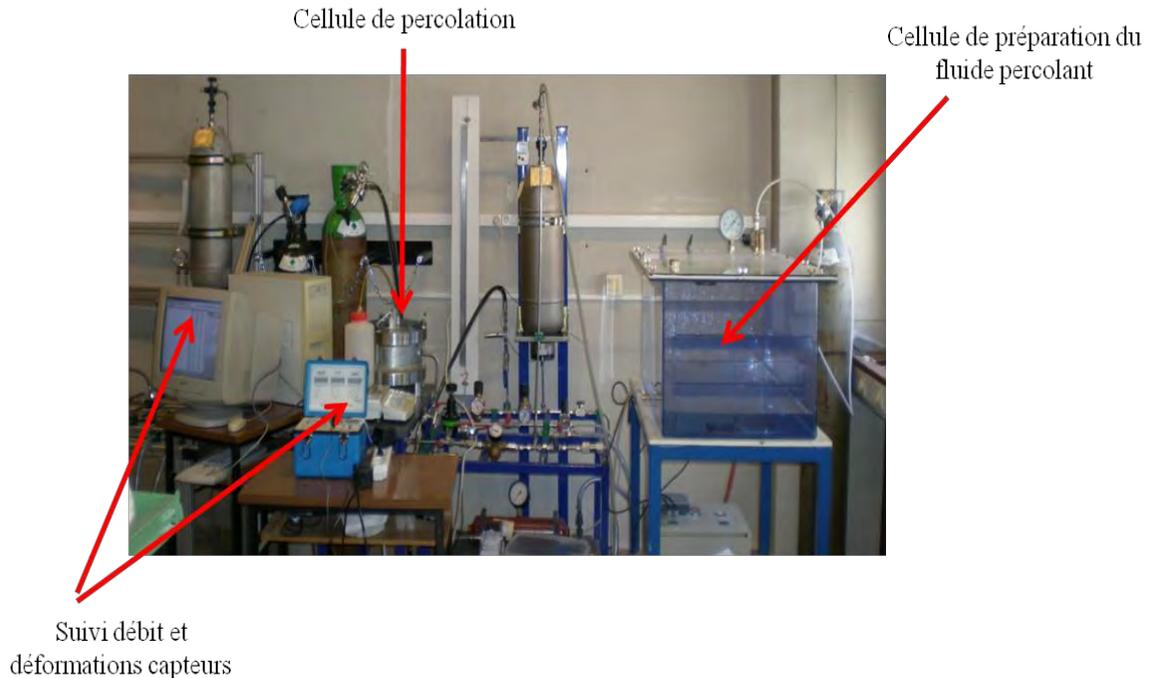


Figure II-18 : Vue d'ensemble du dispositif pour les essais de percolation

Si un débit suffisant permet de le faire, le percolât est prélevé environ toutes les 30 minutes pendant les premières heures de l'essai. La fréquence des prélèvements est ensuite ajustée en fonction de l'évolution du débit. Le percolât est alors filtré puis stabilisé à l'acide chlorhydrique afin d'empêcher la précipitation de la calcite si les conditions sont présentes. Les éléments dosés sont ceux normalement présents dans la solution interstitielle du matériau : le calcium, les alcalins (potassium et sodium), le silicium, l'aluminium, le fer et le magnésium.

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) associées à des analyses EDS sont également effectuées. Pour ce faire, deux tranches d'environ 1cm d'épaisseur comportant chacune des faces de la fissure, sont prélevées par sciage à l'issue des essais de percolation (Figure II-19). Chaque tranche est ensuite découpée en prismes afin de caractériser la couche de carbonates formée ainsi que l'éventuel front de lixiviation à l'aval de celle-ci.

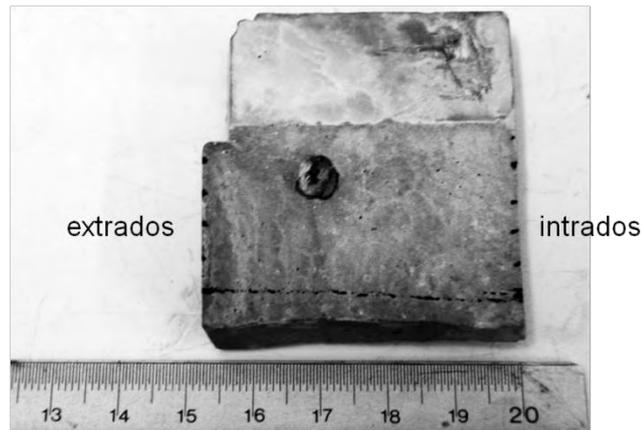


Figure II-19 : Tranche prélevée sur l'éprouvette pour les observations au MEB (la face exposée étant celle de la fissure)

Pour conclure ce chapitre, nous allons présenter un schéma (Figure II-20) qui synthétise l'ensemble des essais réalisés au cours de notre étude. Comme nous pouvons le voir, les différents essais se rapportent tous à la cicatrisation de fissure même si au final, leur application va bien au-delà de celle-ci. En effet, il s'agit d'étudier les interactions physico-chimiques dans les matériaux cimentaires en relation avec l'évolution de la structure poreuse et celles des propriétés de transferts, afin de pouvoir à terme les modéliser. D'où l'intérêt du modèle de réseau poreux que nous allons mettre au point dans la suite du manuscrit.

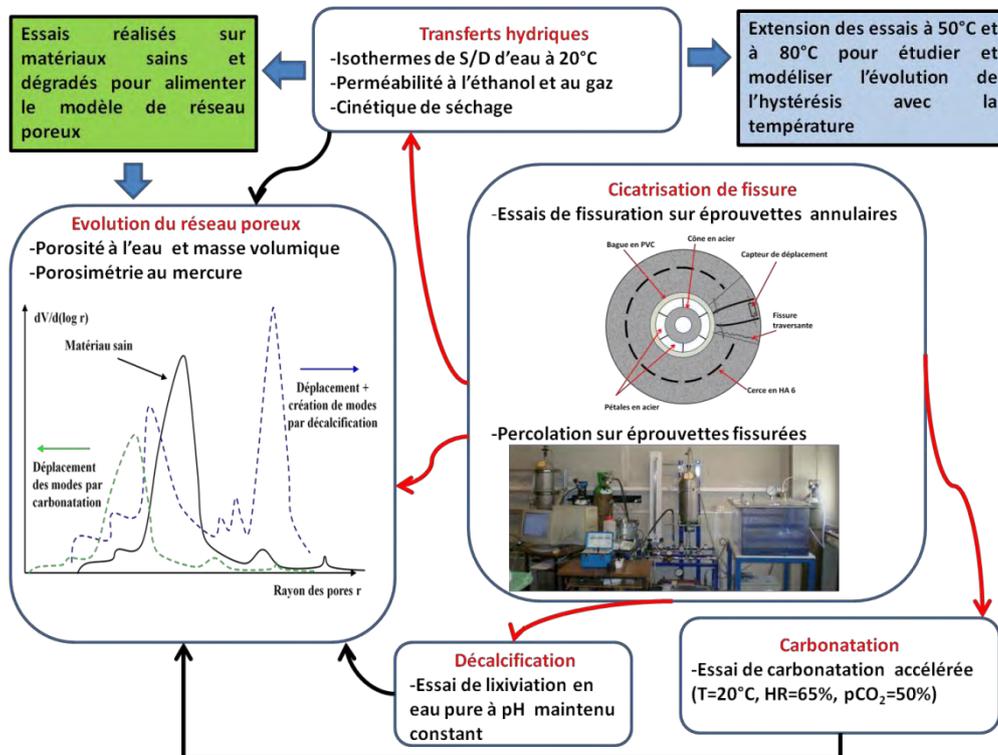


Figure II-20 : Synthèse des différents essais à réaliser dans le cadre de la présente étude

III- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous consacrons ce chapitre à la présentation des résultats expérimentaux. Nous allons commencer par présenter les caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux d'étude à l'état frais et à l'état durci. Ceci nous permettra notamment d'acquérir certaines informations concernant leur structure poreuse. Nous aborderons ensuite les résultats des essais relatifs aux phénomènes mis en jeu dans la matrice contiguë à la fissure lors du processus de cicatrisation de celle-ci ; il s'agit des transferts hydriques, de la décalcification et de la carbonatation. A travers ceux-ci, nous essaierons surtout de dégager les éléments qui seront utiles au calage des différents modèles élémentaires associés à chacun de ces phénomènes, et plus particulièrement celui concernant le réseau poreux qui constituera notre contribution à la démarche globale de modélisation de la cicatrisation. La cicatrisation de fissure est abordée dans la dernière partie de ce chapitre. Deux points importants y seront étudiés : le premier concerne le potentiel de cicatrisation d'une fissure en fonction des paramètres expérimentaux (ouverture de fissure, gradient de pression et teneur en carbonates du fluide percolant). Le second est relatif au processus de cicatrisation lui-même pour les besoins de la modélisation. Il s'agira notamment de mettre en évidence les phénomènes de dissolution (décalcification) et de précipitation (carbonatation) et de tenter de les quantifier (épaisseur de la couche de calcite formée, profondeur décalcifiée, quantités d'espèces lixiviées...).

III.A Essais de caractérisation des matériaux d'étude

III.A.1 Matériaux à l'état frais

Les valeurs d'affaissement au cône d'Abrams, de masse volumique apparente et de teneur en air occlus obtenues sur les bétons B1 et B2 sont données dans le Tableau III-1. A titre de comparaison, nous allons également donner pour l'ensemble des essais de caractérisation, les valeurs de référence obtenues précédemment dans les études réalisées pour l'Andra pour ces deux compositions de béton [Andra, 2001] [Andra, 2001b].

	Bétons	Affaissement (cm)	Masse volumique apparente (kg/m ³)	Air occlus %
Références Andra 2001	B1	24±0,3	2442±4,0	0,8±0,05
	B2	12,4±0,7	2430±10,0	3±0,3
Bétons de l'étude	B1	17	2468	1,9
	B2	15	2410	1,7

Tableau III-1 : Caractéristiques à l'état frais des matériaux d'étude

Le béton B1 de l'étude présente une masse volumique apparente plus élevée que celle du béton de référence en même temps que la teneur en air occlus. Ceci implique qu'il aura nécessairement une microstructure plus dense et donc une masse volumique sèche également plus élevée que celle du béton de référence ainsi qu'une porosité accessible plus faible (cf. Tableau III-3). Dans le cas du béton B2, les masses volumiques apparentes sont à peu près similaires. La teneur en air occlus étant plus faible sur le béton de l'étude, il va de soi qu'une densité sèche plus importante sera obtenue même si les porosités accessibles à l'eau seront quasiment les mêmes (cf. Tableau III-3). Les écarts relevés entre nos résultats et les valeurs de référence Andra peuvent provenir de différents facteurs liés à l'opérateur, au matériel utilisé ou à la procédure de coulage elle-même (durée de malaxage, de vibration...). Malgré ces écarts, nous considérerons les bétons comme étant de la même gamme.

III.A.2 Matériaux à l'état durci

III.A.3 Caractéristiques mécaniques

III.A.3.1.1 Résistance en compression uniaxiale

Les valeurs de résistance en compression uni axiale pour les bétons B1 et B2 mesurées en sortie de cure endogène, sont données dans le Tableau III-2 ci-après :

	Bétons	Résistance en compression 28j (MPa)	Résistance en compression 90j (MPa)
Références Andra 2001	B1	62±1	65±1,5
	B2	56±5	68±2
Bétons de l'étude	B1	66±1,8	67±3
	B2	Non mesuré	75±10

Tableau III-2 : Caractéristiques mécaniques des matériaux d'étude

D'après ces résultats, la résistance du béton B1 ne présente quasiment aucune évolution entre 28j et 90j. Ceci signifie qu'au-delà de 28j, l'évolution de l'hydratation influe peu ou pas du tout sur les résistances. Ce qui n'est pas le cas du béton B2 du fait des réactions pouzzolaniques qui continuent de se développer au-delà de 28jours. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas mesuré la résistance pour cette échéance.

III.A.3.2 Caractéristiques physiques

III.A.3.2.1 Porosité accessible à l'eau et masse volumique apparente sèche

Les valeurs de porosité accessible à l'eau et de masse volumique apparente sèche mesurées sur les bétons B1 et B2 sont consignées dans le Tableau III-3. Les faibles écarts relevés entre nos résultats et les données de référence laissent penser que la microstructure de nos matériaux d'étude est peu différente de celle des matériaux témoins, corroborant les faibles écarts observés sur les valeurs de résistance. Des essais de caractérisation plus spécifiques (porosimétrie mercure, essais de perméabilité, isothermes de sorption d'eau...) permettront de valider ceci.

	Bétons	Porosité (%)	Masse volumique sèche (kg/m ³)
Références Andra 2001	B1	13±0,3	2340±6
	B2	13,4	2250
Bétons de l'étude	B1	12,1±0,4	2373±12
	B2	13,5±0,3	2309±8

Tableau III-3 : Porosités accessibles à l'eau et masses volumiques sèches des matériaux d'étude

Pour information, les bétons B1 et B2 ainsi que les bétons fibrés B1F et B2F, mis en œuvre pour les isothermes de sorption d'eau ont été gâchés lors de travaux de recherche antérieurs entrepris au LMDC [Camps, 2008]. Il en est de même des bétons bas pH [Codina, 2007]. Nous donnons dans le Tableau III-4 les valeurs de porosité accessible à l'eau et de masse volumique sèche mesurées sur ces différents bétons ainsi que sur la pâte de ciment.

Matériaux	Pâte CEM I	B1	B2	B1F	B2F	T1	T3
Porosité (%)	45±	12,3±	14,4±	12,8±	12,5±	15,2±	16,6±
	0,10	0,30	0,40	0,20	0,20	0,77	0,80
Masse vol. sèche (kg/m ³)	1451±	2329±	2266±	2346±	2318±	2255±	2251±
	1,00	4,00	15,00	6,00	3,00	27,50	24,60

Tableau III-4 : Porosités accessibles à l'eau et masses volumiques sèches des matériaux mis en œuvre pour les isothermes de sorption/désorption d'eau

Nous allons comparer les valeurs obtenues précédemment sur le béton B1 et sur la pâte de ciment à celles prédites par l'approche proposée par Adenot [Adenot, 1992], en calculant les quantités d'hydrates formés dans une pâte de ciment durcie à partir du degré d'hydratation et de la composition chimique du ciment (cf. Synthèse bibliographique). En effet cette approche servira plus tard de base à notre modèle de réseau poreux nécessitant de connaître la partition du volume poreux vis-à-vis des 2 catégories de pores qui sont les pores capillaires et les pores des C-S-H. Il est donc utile de vérifier sa validité dans le cadre de notre étude.

Les dosages en ciment respectifs de la pâte de ciment et du béton B1 sont de 1218 kg/m³ et de 400 kg/m³. Leurs degrés d'hydratation estimés par le modèle de Waller [Waller, 1999] sont respectivement de 0,8 et de 0,78. On se référera au Tableau I-3 du chapitre Synthèse bibliographique pour les valeurs des masses et volumes molaires des différents hydrates. Les quantités molaires, massiques et volumiques d'hydrates formés pour 1 m³ de matériau sont consignées dans le Tableau III-5.

		CH	C-S-H	AFm	C ₃ AH ₆
Nombre de moles	Béton B1	1183,77	1114,67	119,85	72,54
	Pâte	3638,70	3425,97	368,36	222,96
Masse (kg)	Béton B1	87,60	219,03	74,55	27,42
	Pâte	269,24	673,20	229,12	84,28
Volume (m ³)	Béton B1	0,04	0,10	0,04	0,01
	Pâte	0,12	0,30	0,12	0,03

Tableau III-5 : Quantités molaires, massiques et volumiques d'hydrates formés calculés d'après le modèle de Adenot [Adenot, 1992]

Dans le cas de la pâte de ciment, le volume total d'hydrates formés est donc de 0,57 m³. Le volume de ciment anhydre restant, calculé à partir du degré d'hydratation et de la masse volumique du ciment (3160 kg/m³) est de 0,08 m³. Le volume des vides capillaires, non occupé par les phases hydratées ni le ciment anhydre est donc de 0,35 m³. A ceci, on vient rajouter le volume des pores des C-S-H représentant approximativement 28% de leur volume (cf. Synthèse bibliographique), soit 0,085 m³. Le volume total des vides pour 1m³ de pâte de ciment hydratée est donc de 0,435 m³ sur la base de cette approche, soit une porosité de 43,5%. La valeur obtenue est très proche de celle mesurée expérimentalement (45%). A titre de comparaison, la porosité prévue le modèle de Powers [Powers, 1946] est de 44,4%, dont 18,7% attribuée aux pores des hydrates et 25,7% aux pores capillaires. Même si la porosité globale prédite par Powers est quasiment identique à celle mesurée, sa partition vis-à-vis des pores des hydrates et des pores capillaires est différente. Cette différence ne peut provenir que

d'une surestimation par le modèle de Powers du volume de C-S-H formé, qui est pris égal à 2,13 fois le volume de ciment hydraté.

La masse totale d'hydrates formés est de 1256 kg d'après le Tableau III-5. A ceci, on vient additionner la masse de ciment anhydre qui est de 244 kg. Nous obtenons finalement pour 1 m³ de pâte de ciment hydratée, une masse de matière solide de 1500 kg, proche à 3% près de la valeur expérimentale. Cet écart aurait été évidemment plus important avec le modèle de Powers confirmant ainsi sa surestimation de la quantité de C-S-H formée.

Dans le cas du béton B1, le volume total d'hydrates formés est de 0,19 m³. Le volume de ciment non hydraté est de 0,028 m³ et celui des granulats est de 0,678 m³ (les masses volumiques respectives du sable et des graviers étant de 2650 et 2670 kg/m³). Le volume des vides capillaires est donc de 0,104 m³ auquel on vient rajouter celui de l'air occlus qui est de 0,019 m³, soit un volume total de 0,124 m³. Le volume des pores des C-S-H est de 0,028 m³. Le volume total des vides pour 1 m³ de béton hydraté est de 0,152 m³, soit une porosité de 15,2%. La valeur calculée est plus grande que celle mesurée expérimentalement (12,1%), étant donné qu'une partie de la porosité est fermée, donc inaccessible. On calcule pour 1 m³ de béton une masse de matière solide (phases hydratées, ciment anhydre et granulats) de 2300 kg, soit ici aussi un écart de 3% par rapport à la valeur expérimentale.

Le cas des bétons avec ajouts est plus délicat, à cause des réactions secondaires (hydratation des ajouts hydrauliques, réactions pouzzolaniques) qu'il faudra prendre en compte dans le modèle. Ceci sera évoqué ultérieurement.

III.A.3.2.2 Perméabilité au liquide

La perméabilité au liquide est une grandeur indispensable à la modélisation des phénomènes de transfert mais également à la caractérisation de la structure poreuse. Dans ce cas précis, pour s'affranchir des interactions physico-chimiques entre la matrice et l'eau (reprise d'hydratation, dissolution-précipitation,...) les mesures de perméabilité ont été réalisées à l'éthanol. Bien que les données de référence Andra ne concernent que des valeurs de perméabilité à l'eau, nous allons les comparer avec les valeurs de perméabilité mesurées à l'éthanol.

Bétons	B1	B2
Perméabilité à l'éthanol ($\times 10^{-18} \text{m}^2$)	5,1 \pm 1,00	13,0 \pm 0,70
Perméabilité à l'eau ($\times 10^{-20} \text{m}^2$)	9,5 \pm 2,40	13,7 \pm 3,10

Tableau III-6 : Perméabilités à l'eau et à l'éthanol des matériaux d'étude

Les résultats obtenus font état d'une différence pouvant aller jusqu'à 2 ordres de grandeur entre la perméabilité mesurée à l'eau et celle mesurée à l'éthanol, conformément aux observations de Loosveldt et al. [Loosveldt et *al.*, 2002] mentionnées plus haut. L'écart obtenu entre les perméabilités mesurées à l'eau et à l'éthanol est donc tout à fait respectueux de ces observations.

III.A.3.2.3 Perméabilité au gaz

Les valeurs de perméabilité à l'oxygène relevées sur les bétons B1 et B2 séchés jusqu'à masse constante, sont données dans le Tableau Tableau III-7 ci-après. Ces valeurs sont extrapolées pour une pression d'essais infinie comme le préconise Klinkenberg, de manière à s'affranchir de la contribution non visqueuse à l'écoulement :

	Bétons	Perméabilité à l'oxygène ($\times 10^{-18} \text{m}^2$)
Référence Andra 2001	B1	63,00 \pm 11,00
	B2	4,70
Bétons de l'étude	B1	4,30 \pm 0,60
	B2	30,00 \pm 3,00

Tableau III-7 : Perméabilité à l'oxygène des matériaux d'étude

Les écarts semblent plus marqués entre les résultats de l'étude et les valeurs de référence, contrairement à ce qui a été obtenu pour la porosité accessible à l'eau. Ceci peut s'expliquer par une différence au niveau de la microstructure malgré des porosités à l'eau similaires. Nous ne pouvons pas cependant nous prononcer pour le cas du béton B1 car nous n'avons pas les courbes de porosimétrie mercure à disposition pour le matériau de référence. Par contre, pour le béton B2, on peut constater que les répartitions de taille de pore sur le

matériau de référence et sur le matériau d'étude sont à peu près similaires hormis le second mode poreux observé sur nos mesures que nous attribuons à un artefact.

On peut cependant constater pour les bétons B1 et B2 que les perméabilités au gaz et à l'éthanol sont très proches, confirmant le caractère intrinsèque de la valeur obtenue et la validité des mesures réalisées.

III.A.3.2.4 Porosimétrie au mercure

Les distributions de taille des pores de la pâte de ciment ainsi que des bétons B1 et B2 sont données ci-après :

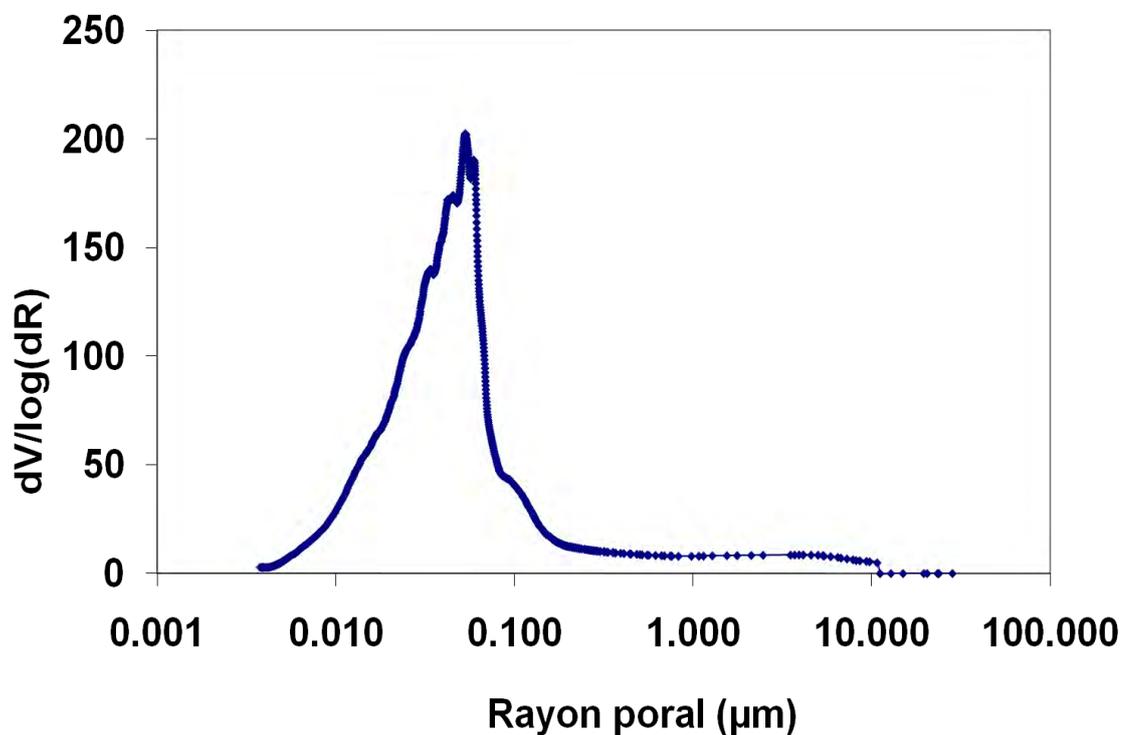


Figure III-1 : Distribution de taille des pores du béton B1 (résultat CERIB)

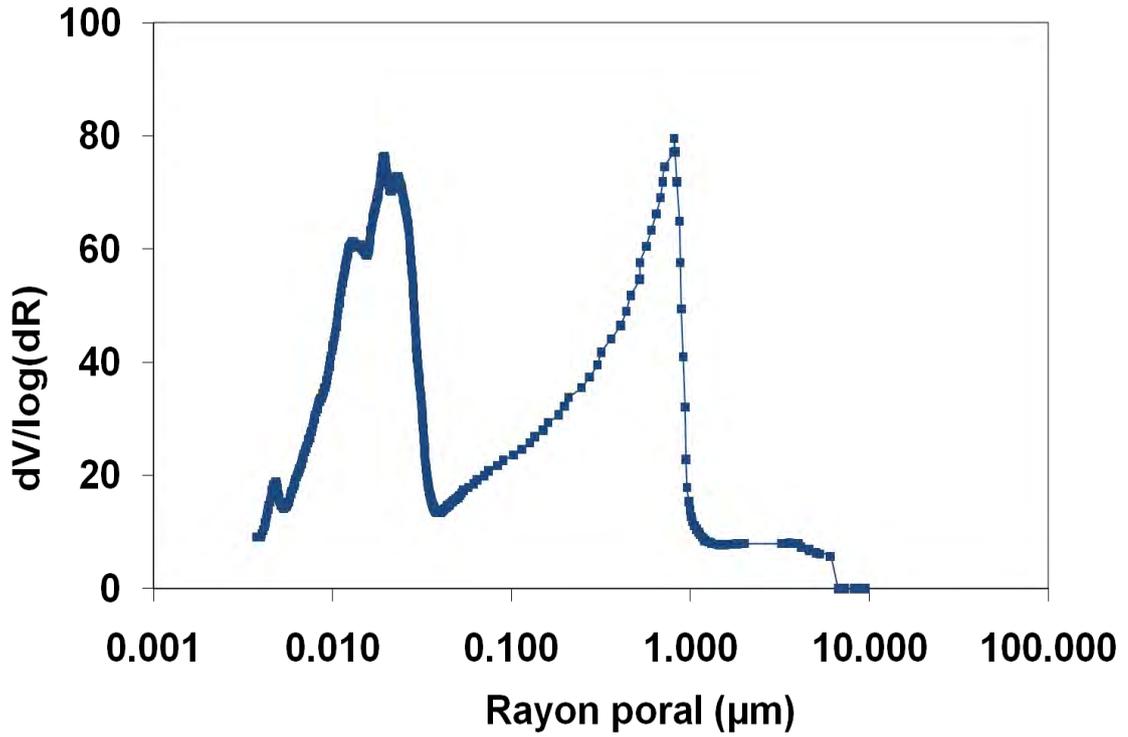


Figure III-2 : Distribution de taille des pores du béton B2 (résultat CERIB)

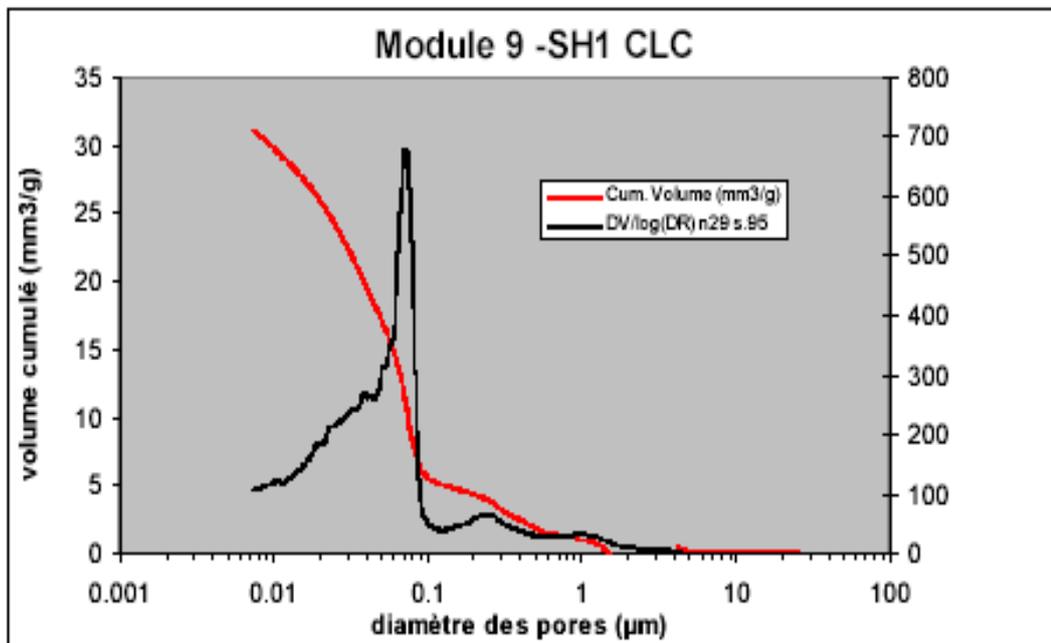


Figure III-3 : Distribution de taille des pores du béton B2 ([Andra, 2001b])

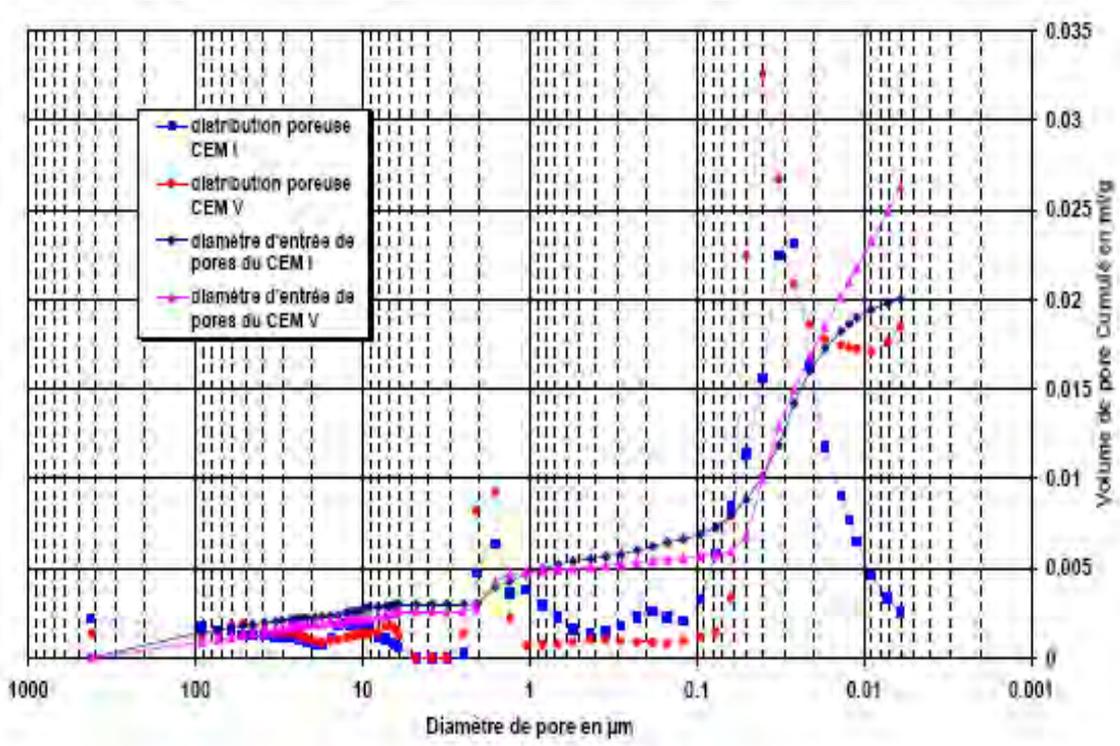


Figure III-4 : Distributions de taille des pores des bétons B1 et B2 obtenues par Brue [Brue, 2009]

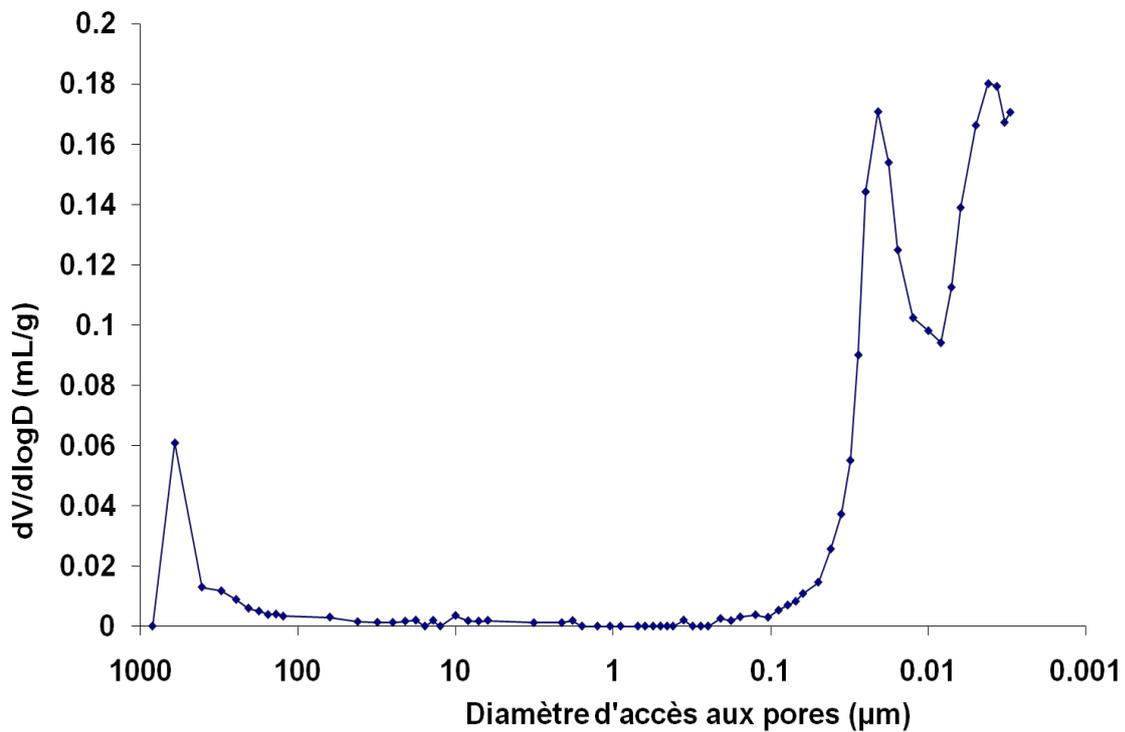


Figure III-5 : Distribution de taille de pores de la pâte de ciment (résultat CEA Marcoule)

Chapitre III : Résultats expérimentaux

Les caractéristiques de chaque matériau sont consignées dans le Tableau III-8 ci-après. Par commodité, nous nous référerons dans toutes nos interprétations au rayon d'accès des pores exprimé en nm.

		Béton B1	Béton B2	Pâte
Surface spécifique totale (m ² /g)		1,414	2,186	78,37
Rayon moyen des pores (nm)		35,00	26,50	5,50
Porosité totale (%)	Mercure	7,08	7,78	27
	Eau	12,30	14,40	45

Tableau III-8 : Caractéristiques de la structure poreuse des matériaux d'étude d'après les essais de porosimétrie au mercure

Les écarts entre la porosité accessible à l'eau et celle mesurée par intrusion de mercure sont de l'ordre de 50%. Une surface spécifique plus élevée est obtenue sur le béton B2 par rapport au béton B1 à cause d'une densification de la pâte due à la formation de C-S-H secondaires par réaction pouzzolanique. La distribution de taille des pores obtenue par Brue [Brue, 2009] sur le béton B1 est unimodale comme la nôtre mais avec un rayon d'accès plus faible du mode poreux aux environs de 25 nm. Ceci s'explique par une cure sous eau de ses échantillons pendant au moins six mois, favorisant leur hydratation. Leur microstructure est ainsi plus compacte (porosité à l'eau de 10,1%). Pour le cas du béton B2 (Figure III-2), notre distribution de taille de pores présente deux modes poreux, situés respectivement aux alentours de 20 et 1000 nm. Nous estimons que le second mode poreux n'est qu'un artefact de mesure associé à un faible volume d'échantillon et éventuellement à de l'air occlus connecté du fait du préconditionnement. Quoiqu'il en soit, ce mode poreux ne peut être attribué à une hydratation incomplète du matériau puisqu'il a été conservé en cure endogène pendant plus d'une année. D'autre part, des résultats obtenus antérieurement [Andra, 2001b], [Brue, 2009] (respectivement Figure III-3 et Figure III-4) ne révèlent pas du tout sa présence. On peut également faire le même constat sur les distributions porosimétriques de mortiers à base de CEMV [Perlot, 2005]. Hormis ce second mode poreux, la répartition de taille de pores obtenue sur le béton B2 est similaire à celle présentée dans la base de données Andra [Andra, 2001b] (Figure III-4) pour laquelle la porosité mesurée est très proche de celle que nous obtenons (7,5% contre 7,8%). On peut également remarquer l'existence d'une famille de

pores au-delà de la limite de l'appareillage (rayon d'accès~ 3nm) confirmant la finesse de la structure poreuse.

La pâte de ciment présente malgré une porosité accessible à l'eau élevée, une structure poreuse plutôt fine avec deux modes situés aux alentours de 2 et 10 nm (Figure III-5). Contrairement aux bétons B1 et B2, les mesures sur pâte ont été effectuées sur un appareillage pouvant caractériser des pores de rayon pouvant aller jusqu'à 1,5 nm. Le premier mode identifié (10 nm) semble correspondre à celui défini par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] comme étant les vides situés entre les amas d'hydrates, intrinsèques au matériau. Ceci illustre le fait que le mode poreux visible sur la distribution porosimétrique du béton B1, présentant un diamètre d'accès plus important que celui de la pâte, est quelque part lié à la présence de granulats dans le matériau. Le second mode poreux observé sur la pâte de ciment (2nm), est de toute évidence, associée à la porosité des C-S-H.

III.B Essais relatifs aux différents phénomènes mis en jeu dans la matrice cimentaire

Partant du principe que la cicatrisation est conditionnée par les phénomènes de transfert non seulement dans la fissure mais aussi dans la matrice cimentaire contigüe à la fissure ; nous nous focalisons ici sur ce dernier aspect et cherchons à caractériser les différents phénomènes mis en jeu : transferts hydrique, décalcification, carbonatation, cicatrisation.

III.B.1 Cas des transferts hydriques : les isothermes de sorption et de désorption d'eau

Nous nous intéressons particulièrement dans ce paragraphe aux isothermes de sorption d'eau. D'abord parce qu'elles constituent en plus de la perméabilité intrinsèque et des perméabilités relatives (à l'eau et au gaz), un paramètre nécessaire à la modélisation des transferts hydriques puisqu'elles permettent d'exprimer la pression capillaire en fonction du degré de saturation (cf. Synthèse bibliographique). Ensuite parce que les différents cycles de séchage-humidification réalisés en essais, serviront à travers l'hystérésis entre les isothermes de sorption et de désorption, à alimenter le modèle physique de réseau poreux destiné à la prédiction du comportement hydrique des matériaux cimentaires. Rappelons que les essais sont réalisés à trois températures : 20, 50 et 80°C pour appréhender également l'effet de la température sur l'hystérésis.

III.B.1.1 Isothermes à 20°C

III.B.1.1.1 Résultats sur bétons

III.B.1.1.1.1 Interprétation des courbes de suivi de masse

Sont données ci-après (Figure III-6 et Figure III-7) les courbes de suivi de masse pour chaque palier d'humidité relative effectué (variations relatives de masse rapportées à la masse saturée) lors des différents cycles de séchage-humidification effectués à 20°C (cf. Chapitre Protocoles expérimentaux), ainsi que les cinétiques de séchage à 44% HR réalisés sur blocs (Figure III-8).

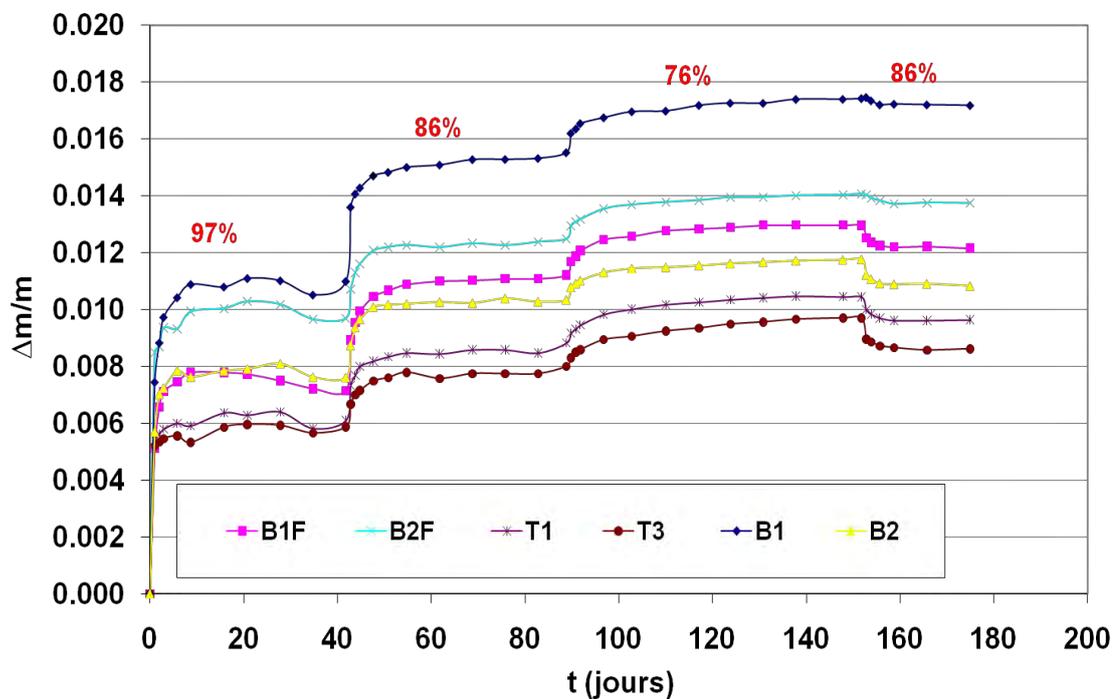


Figure III-6 : Variations relatives de masse des bétons lors du 1^{er} cycle de séchage-humidification à 20°C (point de départ de l'adsorption : 76% HR)

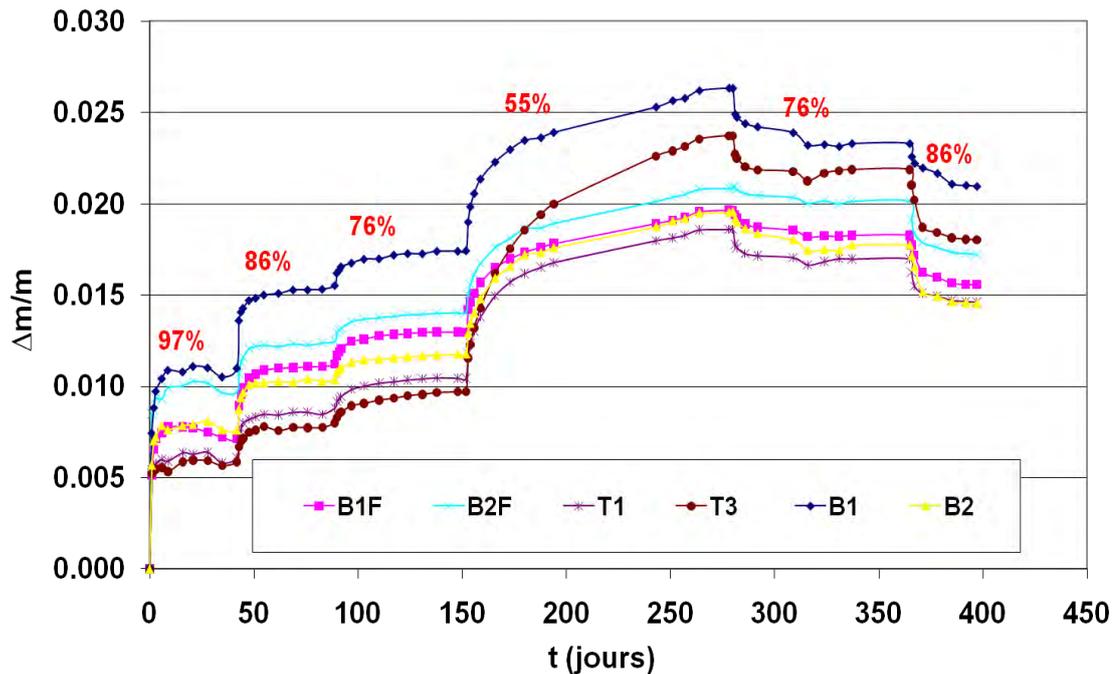


Figure III-7 : Variations relatives de masse des bétons lors du 2nd cycle de séchage-humidification à 20°C (point de départ de l'adsorption : 55% HR)

Le béton B1 est celui dont la porosité accessible à l'eau est la plus faible (12,3%). Pourtant, au cours de la désorption, il est celui qui, jusqu'au palier 55% HR, a la plus grande perte de masse. Ceci traduit certainement une porosité capillaire importante associée à une forte connectivité des pores rendant leur accessibilité facile. Le béton B2 et les bétons bas pH ont une porosité plus élevée (Figure III-4) mais sûrement plus fine avec un volume de gros pores moins abondant et moins accessible puisque leurs pertes de masse respectives restent les plus faibles jusqu'à 76% HR. Ceci s'explique par la proportion élevée des additions minérales (fumée de silice + cendres volantes pour le T1 ; fumée de silice + laitier pour le T3). Ainsi, pour ces bétons bas pH, le réseau poreux est donc essentiellement drainé à des humidités relatives plus faibles. Pour les autres bétons notamment, les fibrés B1F et B2F qui contiennent de la fumée de silice, les porosités semblent également plus fines que celle du béton B1 même si globalement, elles restent assez proches. Pour chacun des bétons étudiés, la perte de masse enregistrée lors de la désorption à 97% HR est plus importante que celles relevées entre les paliers d'HR inférieurs, du moins jusqu'au palier 76% HR. Par exemple, sur le béton T3 (dont la perte de masse reste la plus faible jusqu'à 76% HR), la variation relative de masse est de 0,6% entre l'état saturé et le palier 97% HR. En passant du palier 97% HR au palier 86% HR, cette variation n'est plus que de 0,2%. La même valeur est obtenue en poursuivant la

désorption au palier 76% HR. Cette importante perte de masse initiale se répercutera par une chute plus ou moins marquée de l'isotherme de désorption aux fortes HR. Ce qui signifie qu'une partie non négligeable de l'eau libre est accessible dès les fortes HR.

Sur l'ensemble des bétons étudiés, nous pouvons observer pour chaque palier d'HR considéré, que les variations relatives de masse lors de l'adsorption sont différentes de celles relevées lors de la désorption. Ceci s'explique par le fait qu'une fraction du volume des pores drainés à un palier d'HR donné n'est pas totalement resaturée lors de l'adsorption à cette même valeur de HR. Cette fraction qui est source d'hystérésis pour les isothermes, est constituée de pores de rayon supérieur à celui donné par l'équation de Kelvin-Laplace (IV-5) pour le palier d'HR en question (effet bouteille d'encre). Evidemment, plus le point de départ de l'adsorption lors des cycles de séchage-humidification s'éloigne du palier d'HR considéré et plus l'hystérésis est marquée. Ceci est mis en évidence par une amplification des écarts de variation de masse entre la désorption et l'adsorption pour un même palier de HR, comme en témoignent les Figure III-6 et Figure III-7. Un point important mérite d'être souligné. En raison de l'effet bouteille d'encre, le drainage du réseau poreux est essentiellement assuré aux HR intermédiaires voire aux basses HR. Or pour que ceci soit possible, il est nécessaire que les petits pores (encore saturés) soient fortement connectés sur eux-mêmes ou alors à la fraction sèche du réseau poreux. Nous émettrons une hypothèse de ce type pour la prédiction des isothermes via le modèle physique de réseau poreux qui sera exposé dans le dernier chapitre de la thèse.

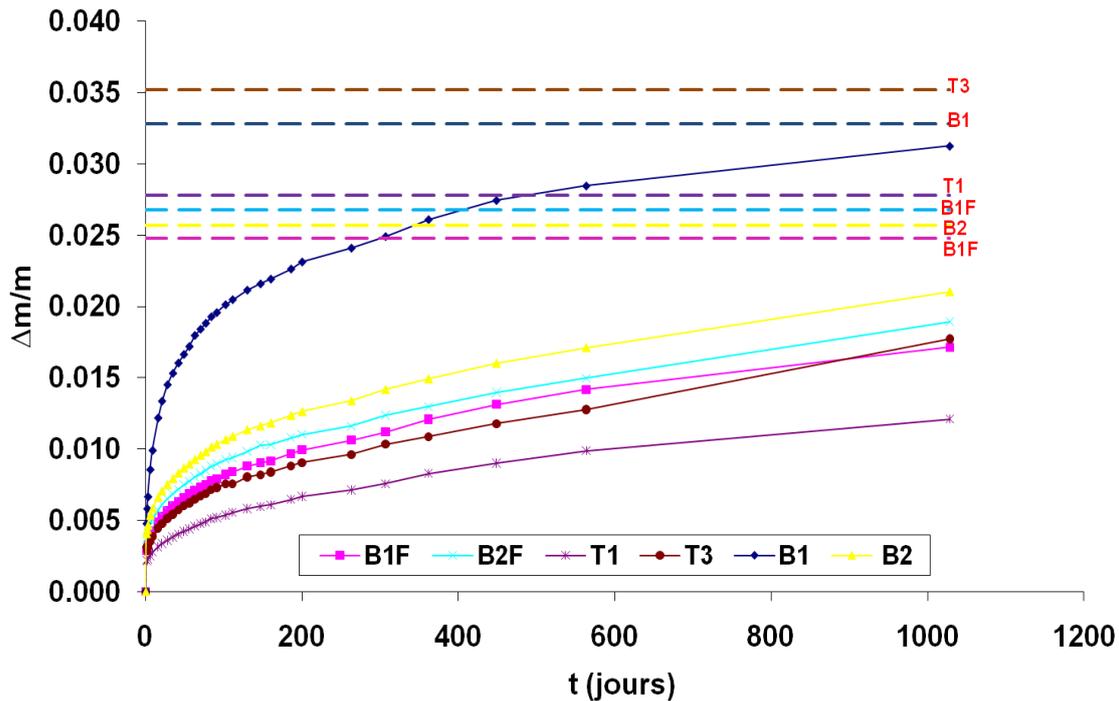


Figure III-8 : Variations relatives de masse à 20°C des bétons lors du suivi de cinétique de séchage à HR=44% sur blocs (traits horizontaux = perte de masse issue des mesures d'isothermes à 44% HR)

Mis à part le fait que la courbe du béton B2 surpasse celles des bétons fibrés, la hiérarchie des courbes de perte de masse lors du suivi de cinétique de séchage à 44% HR sur les blocs est quasiment la même que pour l'isotherme de désorption (Figure III-8). Les traits en pointillés représentent les valeurs asymptotiques des pertes de masse pour chacun des six bétons correspondant aux valeurs de pertes de masse à l'équilibre pour le palier 44% HR lors de la désorption. Comme on peut le constater, la variation de masse du béton B1 commence à se stabiliser et à se rapprocher de l'asymptote ; ce qui est loin d'être le cas pour les autres matériaux.

III.B.1.1.1.2 Interprétation des résultats obtenus

Sont données ci-après, les différents équilibres obtenus sur les cycles de séchage-humidification réalisés à 20°C (Figure III-9 à Figure III-14). Les obtenus ne font que traduire les courbes de variation de masse précédentes avec pour le béton B1, une première désorption aux fortes HR passant plus bas par rapport à celle des autres matériaux. Cependant en raison de leur porosité plus fine, la première adsorption passe plus haut pour ces derniers par rapport au béton B1, surtout aux fortes HR.

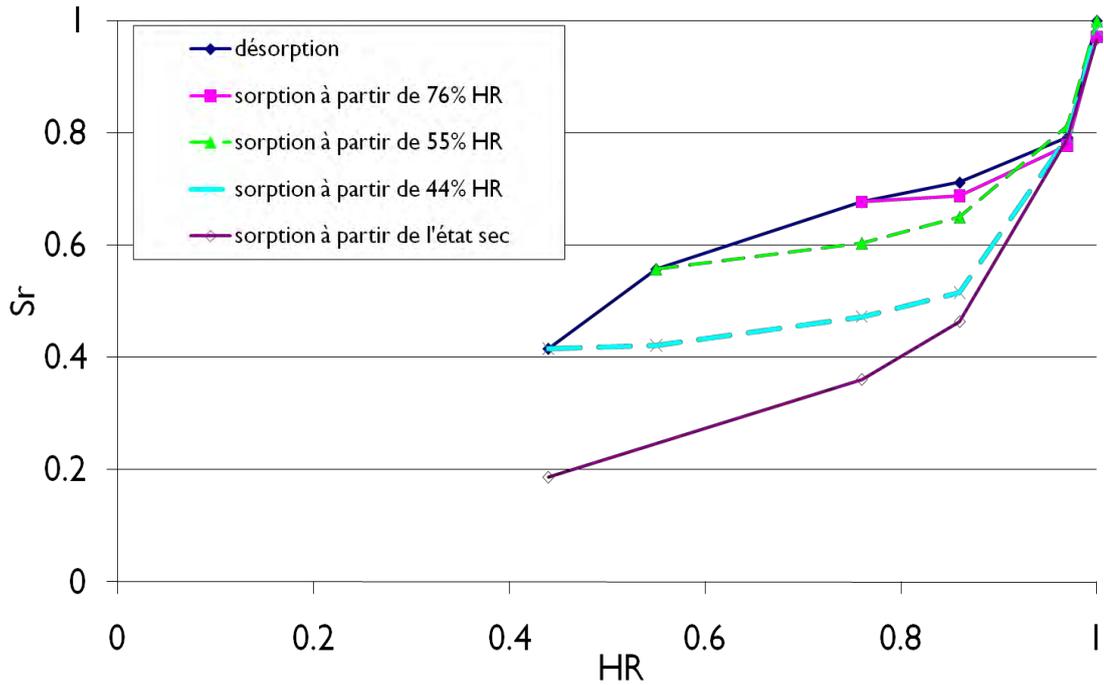


Figure III-9 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B1

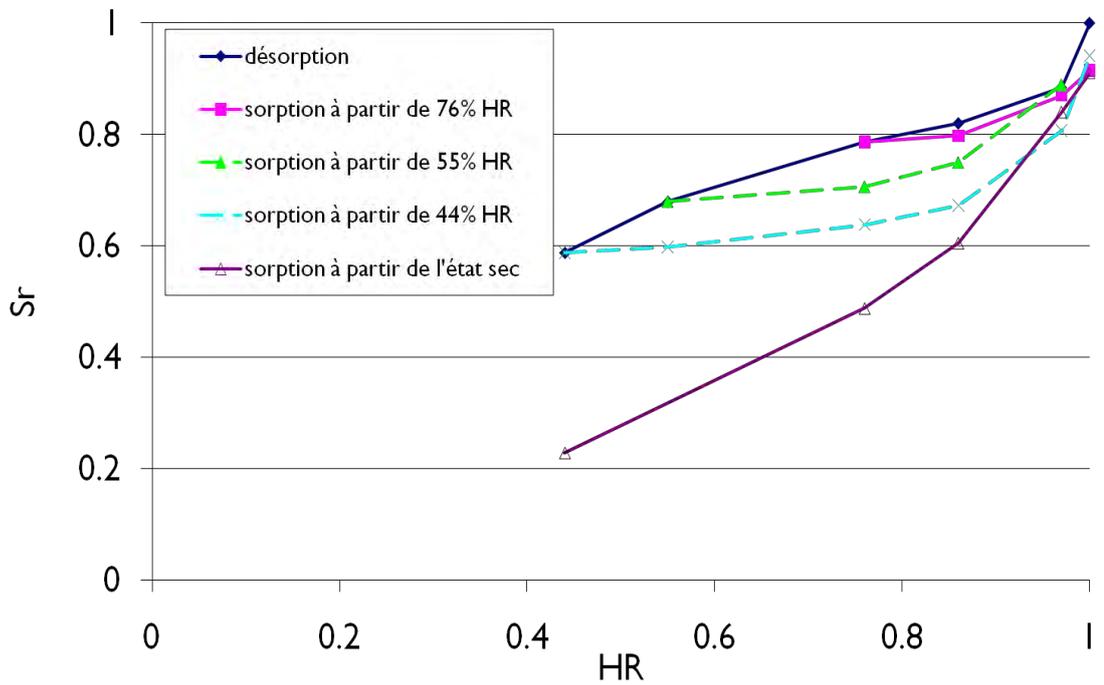


Figure III-10 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B1F

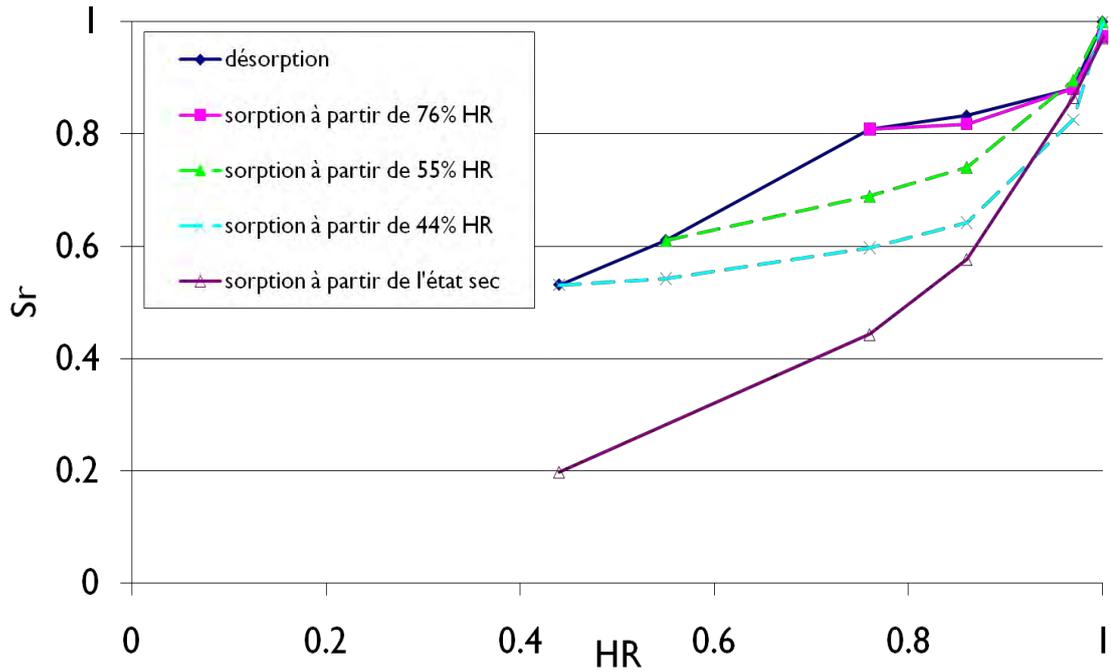


Figure III-11 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B2

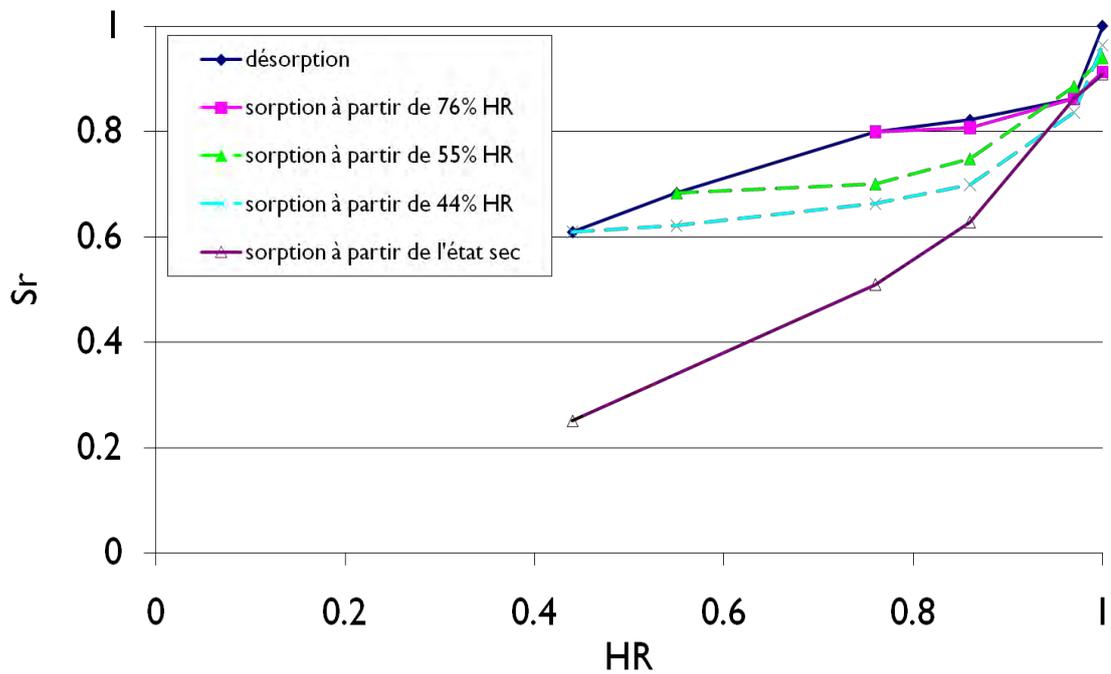


Figure III-12 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B2F

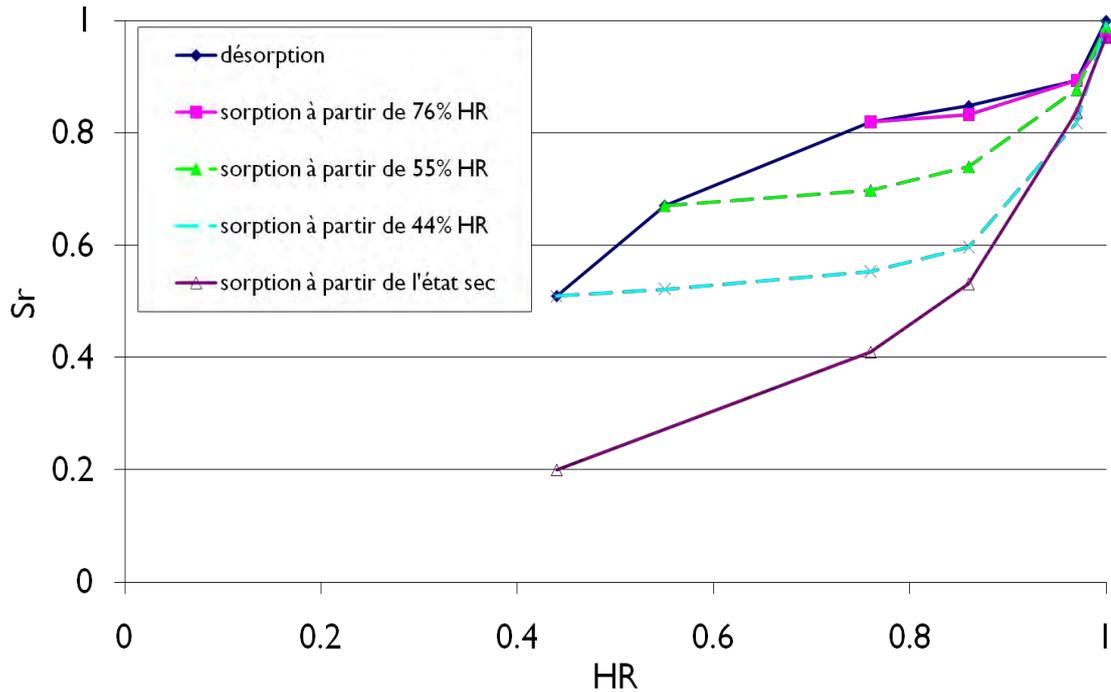


Figure III-13 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton T1

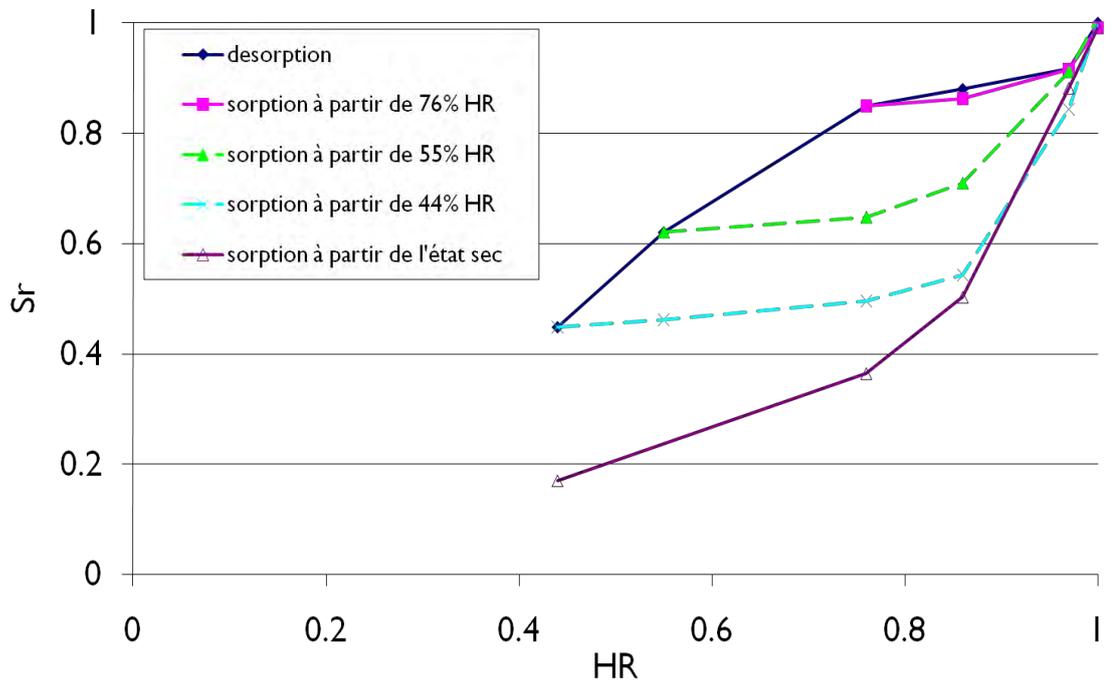


Figure III-14 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton T3

Pour chacune des six compositions de béton, une chute brutale de l'isotherme de désorption est donc observée entre l'état saturé et le palier à 97% HR. On serait d'abord amené à penser qu'il ne s'agit là que d'un effet de surface car les échantillons ont un rapport

surface exposée/volume important. Cependant, les isothermes à 20°C obtenues au LML (Figure III-15 et Figure III-16) par Brue [Brue, 2009] sur des échantillons de bétons B1 et B2 ayant un volume plus important par rapport aux nôtres (cylindre $\phi=3,75\text{cm}$, $h=5\text{cm}$) prouvent le contraire. Cette chute d'isotherme aux fortes humidités est également observée sur les isothermes obtenues par Hyvert [Hyvert, 2009] sur des mortiers confectionnés avec différents types de ciment (CEMI, CEM II et CEM III). Néanmoins, elle n'apparaît pas de manière évidente sur les isothermes obtenues par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] puisque le fait de placer les éprouvettes à une ambiance de 100% HR sans immersion pour éviter leur détérioration, ne semble pas permettre d'atteindre une saturation totale.

Si cette chute initiale de l'isotherme n'est pas due à un effet de surface, elle pourrait être associée à un réseau percolant se drainant très rapidement dès que l'humidité baisse. Ce réseau serait constitué de larges pores capillaires fortement interconnectés ou bien par des pores capillaires connectés entre eux par une microfissuration diffuse, conséquence d'un retrait empêché de la matrice cimentaire dû à la présence des granulats. On peut aussi évoquer la présence d'auréoles de transition réputées pour être des zones privilégiées de transfert. Si ces hypothèses sont fondées, la chute initiale de l'isotherme de désorption ne devrait pas avoir lieu dans le cas de pâte de ciment, étant dépourvue de granulats.

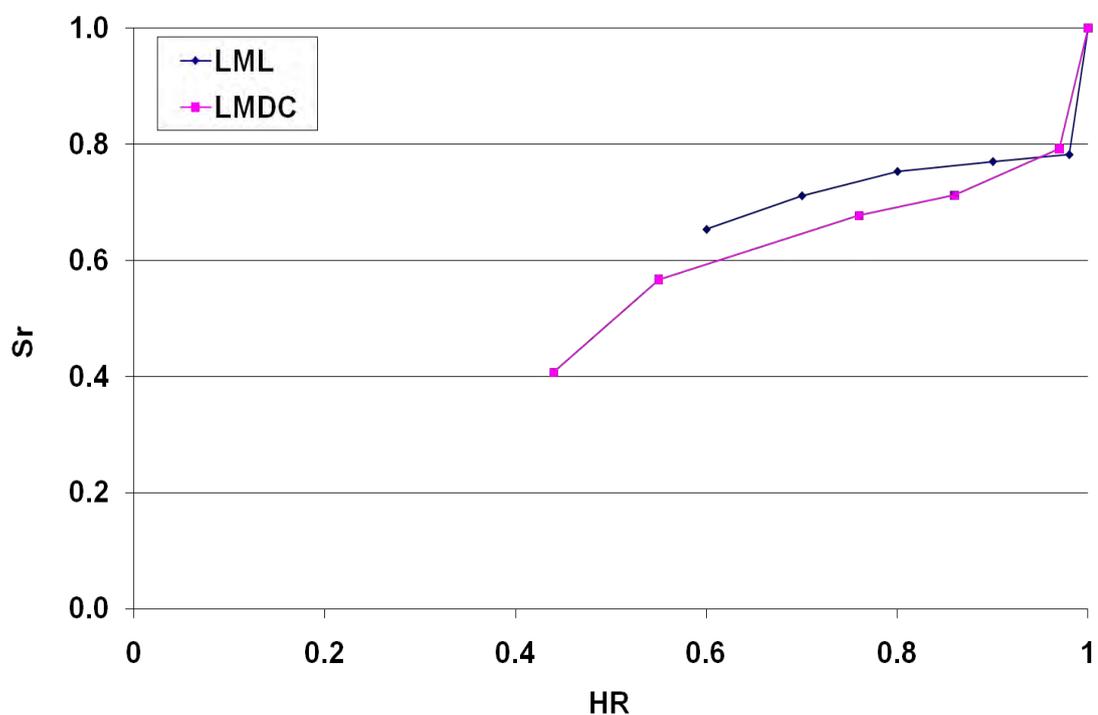


Figure III-15 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 20°C du béton B1 obtenues respectivement au LMDC (étude) et au LML (Brue)

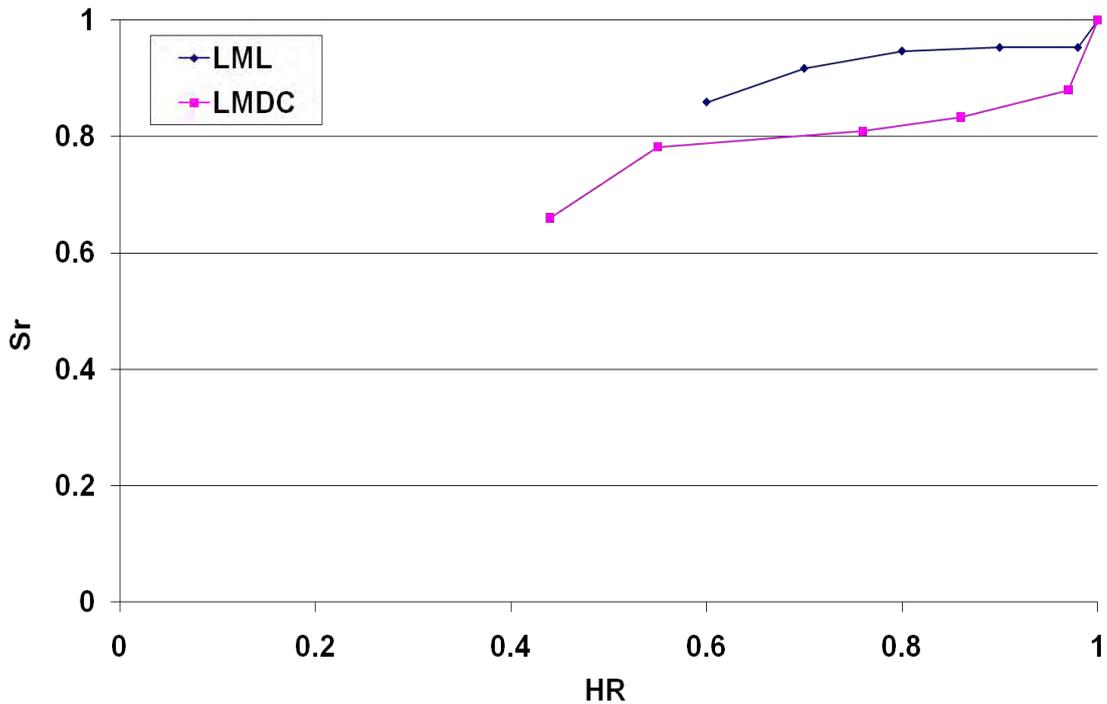


Figure III-16 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 20°C du béton B2 obtenues respectivement au LMDC (étude) et au LML (Brue)

L'existence de ce réseau percolant devrait être normalement mise en évidence par les essais de porosimétrie mercure. D'après l'équation de Kelvin-Laplace, le rayon des pores vidangés à 97% HR est de 45 nm. Certes, le béton B1 présente une distribution de taille de pores unimodale avec un rayon d'accès situé à une trentaine de nm (Figure III-1). Mais on peut cependant constater la présence d'un faible volume poreux interconnecté qui s'étale entre 100 et 10 000 nm avec un petit mode visible aux alentours de 100 nm. Pour le cas du béton B2, deux modes poreux situés respectivement aux alentours de 20 et 1000 nm ont été identifiés (Figure III-2), le second mode présent étant assimilé à un artefact. Néanmoins, on peut également remarquer sur la distribution de taille des pores du béton de référence Andra (Figure III-3) qu'un volume poreux interconnecté existe entre 50 et 2500 nm. Toutes ces observations vont bien dans le sens de l'hypothèse que nous avons émise précédemment.

Nous avons tenté d'une autre façon de mettre en évidence la présence de ce réseau percolant en réalisant des essais de perméabilité au gaz sur trois éprouvettes de béton B1 ayant un degré de saturation supérieur à 0,8. Ceci correspond d'après l'isotherme de désorption à une humidité relative supérieure à 97% HR. Une première série d'essais a été effectuée sur des éprouvettes totalement saturées ($S_r=1$) n'ayant subi aucun séchage préalable

à leur sortie de cure. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau III-9 (les pressions d'essais étant des pressions relatives).

Pression appliquée (bar)	Eprouvette I	Eprouvette II	Eprouvette III
2	Débit nul	Débit nul	Débit nul
3	Débit nul	Apparition d'un débit	Débit nul
4	Apparition d'un débit		Débit nul
5			Apparition d'un débit

Tableau III-9 : Récapitulatif des résultats d'essais de percolation au gaz pour la mise en évidence de l'existence d'un réseau percolant aux fortes HR

Sur la première éprouvette (Eprouvette I), on commence à mesurer un faible débit de gaz lorsque la pression passe de 3 bars à 4 bars. Sur la deuxième éprouvette (Eprouvette II), un débit gazeux qui reste relativement faible, est détecté lorsque la pression passe de 2 bars à 3 bars. Sur la troisième éprouvette (Eprouvette III), il faut augmenter la pression jusqu'à 5 bars avant de parvenir à mesurer un débit qui est cette fois plus important. Nous avons procédé à une pesée des échantillons juste après chaque essai. Les masses obtenues correspondent à un degré de saturation de 0,97 pour les Eprouvettes I et II, et de 0,98 pour l'Eprouvette III. Cette estimation a été faite à partir du volume apparent des éprouvettes et de la valeur moyenne de la porosité accessible à l'eau qui est de 12,1%. Sur les éprouvettes, une fraction du réseau poreux formant un chemin de percolation semble donc être drainé en élevant la pression d'essai. Ce chemin percolant serait constitué de pores larges car si la pression de gaz pour laquelle on commence à mesurer un débit est assimilée à une pression capillaire, l'application de la loi de Laplace fournit des rayons de pores drainés supérieurs à 370 nm pour la première éprouvette à 500nm pour la deuxième et à 300 nm pour la troisième. Ces résultats corroborent donc l'hypothèse d'un réseau percolant responsable de la chute

brutale de l'isotherme de désorption aux fortes HR. Toutefois, pour valider complètement ces résultats, nous choisissons de relancer les essais en désaturant légèrement les échantillons par étuvage à 40°C pendant une heure. L'objectif est de drainer davantage le réseau immédiatement percolant pour permettre de mesurer une perméabilité, sans re-répartition de l'humidité interne. Les degrés de saturation de chacune des trois éprouvettes à l'issue du séchage sont respectivement estimés à 0,92, 0,94 et 0,96. Sur les deux premiers échantillons (Eprouvette I et Eprouvette II), un débit est obtenu dès la première pression d'essai. Une valeur de perméabilité peut alors être calculée : $3,3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ et $6,0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ respectivement. Cet écart est associé à une certaine hétérogénéité du réseau poreux d'un échantillon à un autre, qui traduit une désaturation différente pour une même durée d'étuve et donc une perméabilité différente. Cette hétérogénéité peut être confirmée par la légère dispersion des valeurs de degré de saturation obtenues lors de la désorption à 97% HR sur les 3 échantillons mis en œuvre pour s'assurer de la représentativité des résultats : 0,802, 0,781 et 0,794 respectivement. Notons que des valeurs de perméabilité du même ordre de grandeur ont été mesurées sur des éprouvettes séchées légèrement pour être à un degré de saturation de 0,8 mais ayant subi auparavant un séchage à 105°C avant d'être saturées. Le réseau participant aux transferts n'est a priori pas affecté par le séchage. Ceci est tout à fait normal s'il est effectivement constitué de microfissures conformément à l'hypothèse que nous avons émise. Sur le troisième échantillon (Eprouvette III), les résultats obtenus sont exactement similaires à ceux des essais réalisés à l'état saturé le débit est nul jusqu'à une pression appliquée de 5 bars, puis un débit apparaît et augmente dans le temps sans réelle stabilisation sur plusieurs heures d'essais, ce qui ne permet pas de calculer une perméabilité. Nous décidons donc de ne pas prendre en compte les résultats de la troisième éprouvette.

Le fait qu'un très court passage à l'étuve amplifie fortement les transferts dans les échantillons (apparition d'un débit aux faibles pressions, augmentation du débit aux pressions plus élevées) est synonyme d'un réseau poreux percolant, même aux fortes humidités. La perméabilité passe d'une valeur nulle à une valeur calculable.

Dans le premier essai, un réseau sec connecté apparaît au fur et à mesure que la pression de gaz augmente, l'eau faiblement adsorbée dans des pores de grande taille étant certainement drainée à des pressions relativement faibles. La durée d'essai n'est cependant pas suffisante à l'obtention de la stabilisation des équilibres hydriques dans l'échantillon et donc à une stabilisation du débit.

Dans le second cas, le passage en étuve amplifie le drainage de cette même porosité, fortement connectée à la surface et donc participante aux transferts. Un débit au gaz peut être mesuré, même pour des états de saturation très proches de la saturation totale.

Les différences entre nos isothermes de désorption et celles obtenues par Brue [Brue, 2009] s'expliquent d'une part, par une différence au niveau de la microstructure, liée d'une part à un mode de cure différent et d'autre part, par les différentes conditions d'essais entre les deux études.

Enfin concernant les bétons fibrés B1F et B2F, il est constaté qu'au terme de chacun des cycles d'humidification-séchage réalisés, le degré de saturation reste toujours inférieur à 1. Pour expliquer ceci nous faisons l'hypothèse, validée visuellement, d'une oxydation de la section coupée des fibres qui, bien qu' initialement inoxydable, se retrouvent déstabilisée par l'énergie apportée lors du sciage des éprouvettes. L'effet de cette oxydation sur la variation de masse des échantillons n'est alors plus négligeable.

III.B.1.1.2 Résultats sur pâte

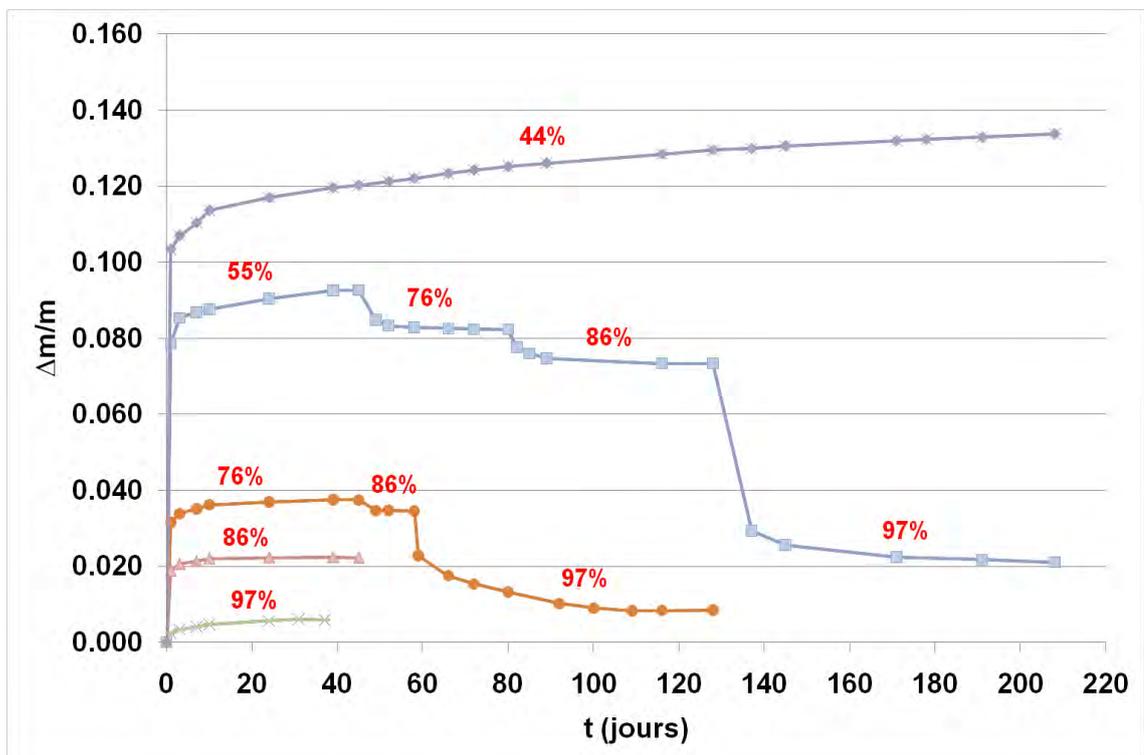


Figure III-17 : Variations relatives de masse lors des cycles de séchage-humidification à 20°C sur pâte de ciment

Les isothermes sur pâtes ont été lancées ultérieurement à celles sur bétons. Comme la durée des essais est relativement longue (plus d'une année et demie sur les bétons), les

différents paliers d'HR ont été effectués en parallèle. Malgré une porosité importante de 45%, les résultats obtenus (Figure III-17) font état d'une perte de masse relative qui est presque 2 fois plus faible que celle relevée sur le béton B1, lors de la désorption à 97% HR. Ceci se traduit évidemment par une chute moins prononcée de l'isotherme de désorption aux fortes HR et semble corroborer les hypothèses émises concernant la microfissuration diffuse supposée être à l'origine du réseau percolant (effets d'un retrait empêché et/ou de la présence des auréoles de transition à l'interface pâte-granulat). D'autre part, à la différence des bétons, les résultats de porosimétrie au mercure effectués sur la pâte ne montrent aucun volume poreux au-delà d'un rayon d'accès de 50 nm (Figure III-5). Les variations de masse relevées au cours des essais mettent en évidence un effet d'hystérésis, particulièrement marqué à partir du deuxième cycle de séchage-humidification. Ceci illustre une fois de plus, le rôle primordial que jouent les pores fins dans le drainage du réseau poreux. Leur forte connectivité a été mise en évidence sur les résultats de porosimétrie mercure (Figure III-5) faisant état d'un mode poreux dont le rayon d'accès est aux alentours de 2 nm. Celui-ci n'a cependant pas pu être observé dans le cas des bétons B1 et B2, principalement à cause de l'appareillage utilisé qui ne permettait pas d'accéder à des pores de rayon inférieur à 3 nm. Les différents cycles de séchage-humidification réalisés sur la pâte de ciment sont donnés sur la Figure III-18, les résultats obtenus traduisant les évolutions des pertes de masse de la Figure III-17.

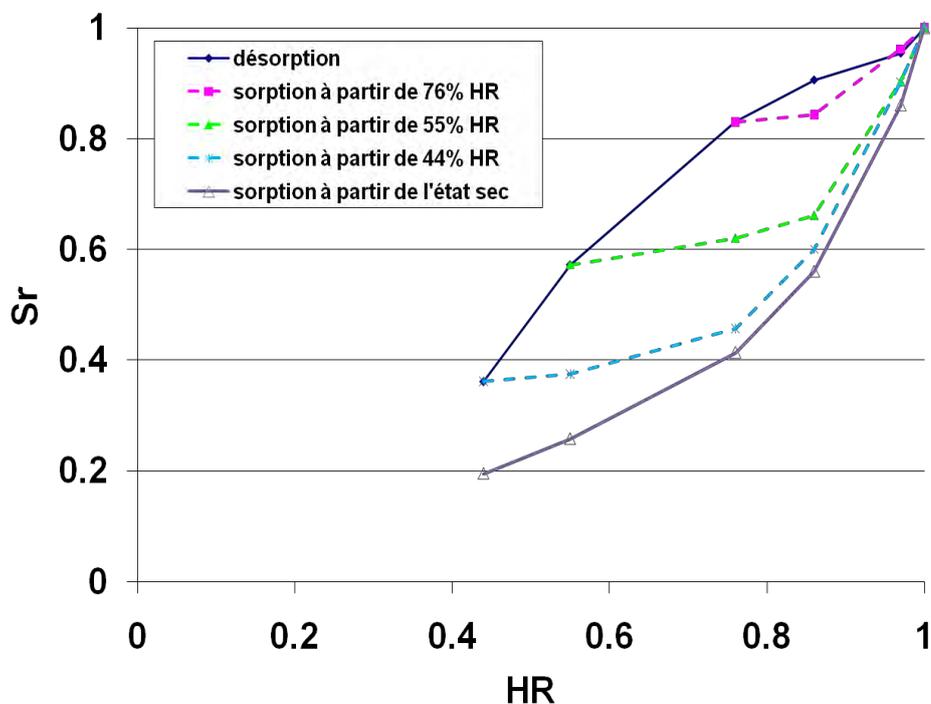


Figure III-18 : Isothermes de sorption d'eau sur la pâte de ciment

III.B.1.2 Isothermes à 50°C

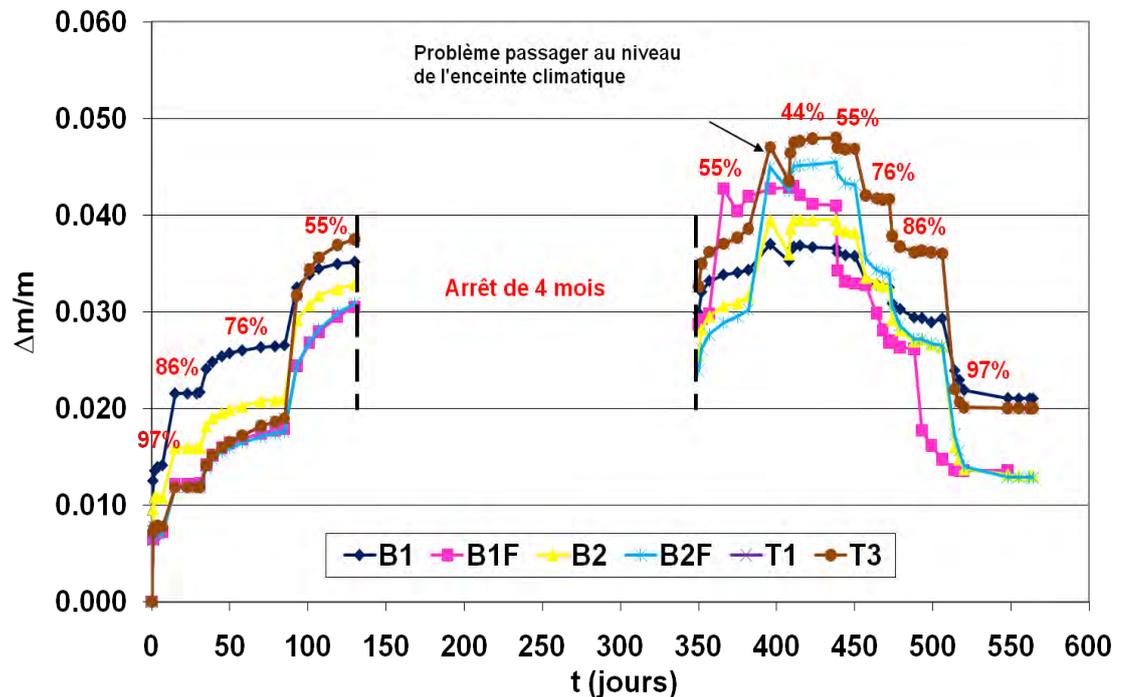


Figure III-19 : Variations relatives de masse des bétons lors des isothermes de sorption d'eau à 50°C

Les courbes de perte de masse obtenues à 50°C semblent être cohérentes avec celles obtenues à 20°C puisque leur hiérarchie respective est pratiquement la même (Figure III-19). La perte de masse du béton T3 dépasse celle du béton B1 à partir du palier d'HR à 55%. C'est également le cas pour les cinétiques des autres bétons comme le montrent les courbes donnant les cinétiques de séchage à 44% HR sur blocs (Figure III-20), les traits en pointillé représentant les valeurs asymptotiques des pertes de masse pour cette valeur d'HR. On peut constater sur la Figure III-17 que le béton B1 paraît être le proche de l'équilibre à 44% HR. Cependant, vu la quasi-stabilisation de sa courbe de perte de masse au-delà de 100 jours, il semblerait que l'asymptote ne puisse être atteinte qu'au bout d'un temps infiniment long. On peut penser que ceci est dû à une éventuelle hétérogénéité du réseau poreux malgré des échantillons prélevés sur une seule et même éprouvette. Si c'est effectivement le cas, il est possible que cette hétérogénéité puisse être accentuée par le fait que les dimensions des échantillons ne soient pas les mêmes pour le suivi de cinétique de séchage à 44% HR (blocs de 5cm d'épaisseur) et pour les isothermes (prismes de 0,5 cm d'épaisseur).

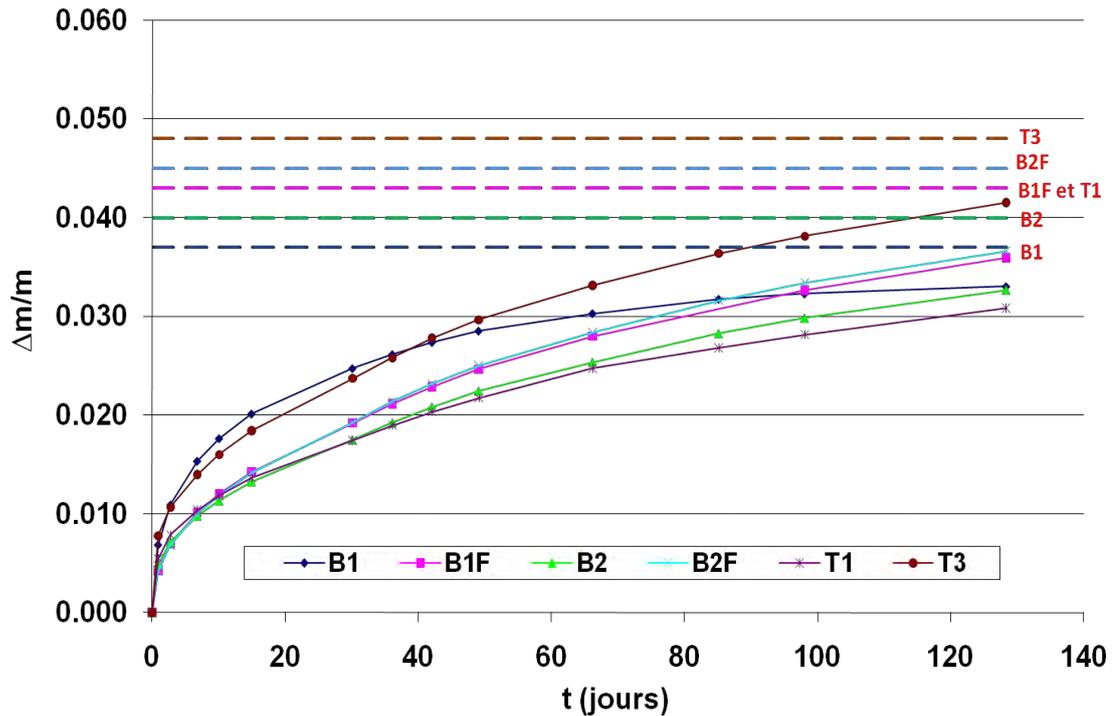


Figure III-20 : Variations relatives de masse à 50°C des bétons lors du suivi de cinétique de séchage à 44% HR sur blocs

Comme le prévoit l'équation de Kelvin-Laplace, le rayon des pores vidangés (ou remplis) à une HR donnée diminue avec l'élévation de la température, permettant de drainer plus tôt la porosité fine des bétons contenant des ajouts ; ceci explique en partie les résultats obtenus. D'autres facteurs toujours liés à l'augmentation de la température, sont également mis en jeu. Ceux-ci ont été évoqués plus haut (cf. Synthèse bibliographique). Il s'agit en l'occurrence de la diminution de la viscosité de l'eau favorisant la perméation liquide aux fortes HR et de l'amplification des transports en phase gazeuse due à une évaporation plus conséquente associée à une agitation thermique des molécules gazeuses. Pour Poyet [Poyet, 2009], le processus exothermique de l'adsorption est entravé par une élévation de la température, provoquant une diminution du nombre de molécules adsorbées mais favorisant à contrario la désorption. A partir de l'énergie d'adsorption qui est fonction uniquement de la teneur en eau, Poyet et Charles [Poyet et Charles, 2009] proposent de prédire l'isotherme de première désorption pour une température donnée.

Tous ces effets couplés contribuent plus ou moins à réduire fortement l'hystérésis à 50°C entre les isothermes de première adsorption et ceux de première désorption ; l'isotherme de première adsorption à 50°C passant pourtant plus bas que celle à 20°C (Figure III-21 et Figure III-23). Nous tenterons de rendre compte de cette atténuation de l'hystérésis avec la

température lors de la prédiction des isothermes via le modèle physique de réseau poreux qui sera développé dans le prochain chapitre.

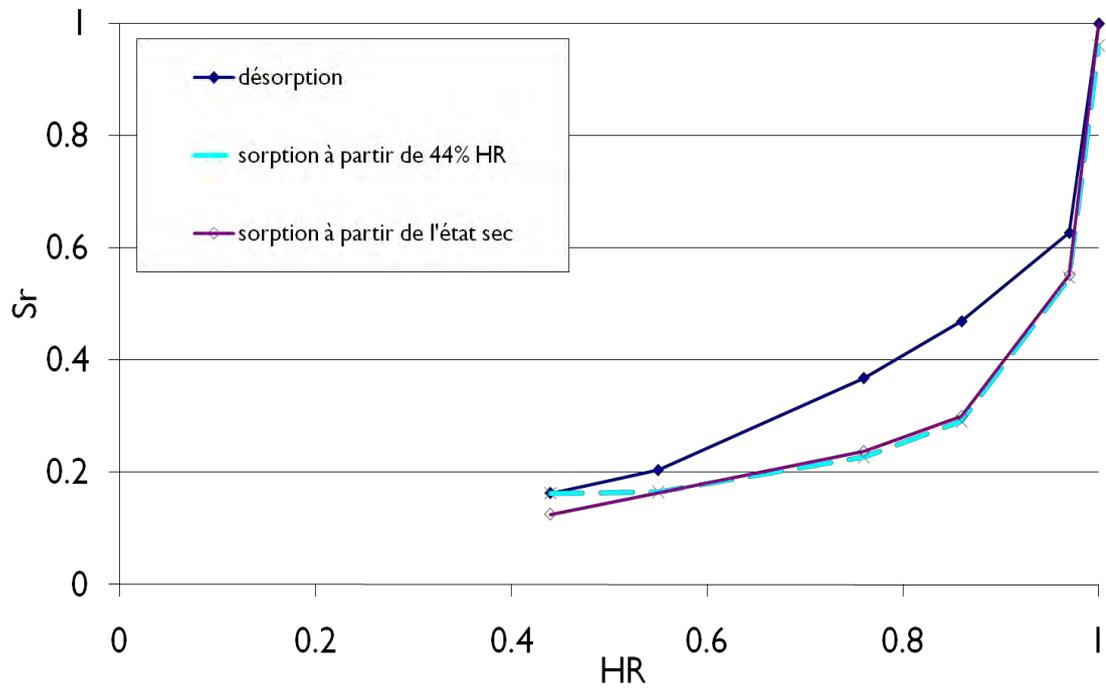


Figure III-21 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B1

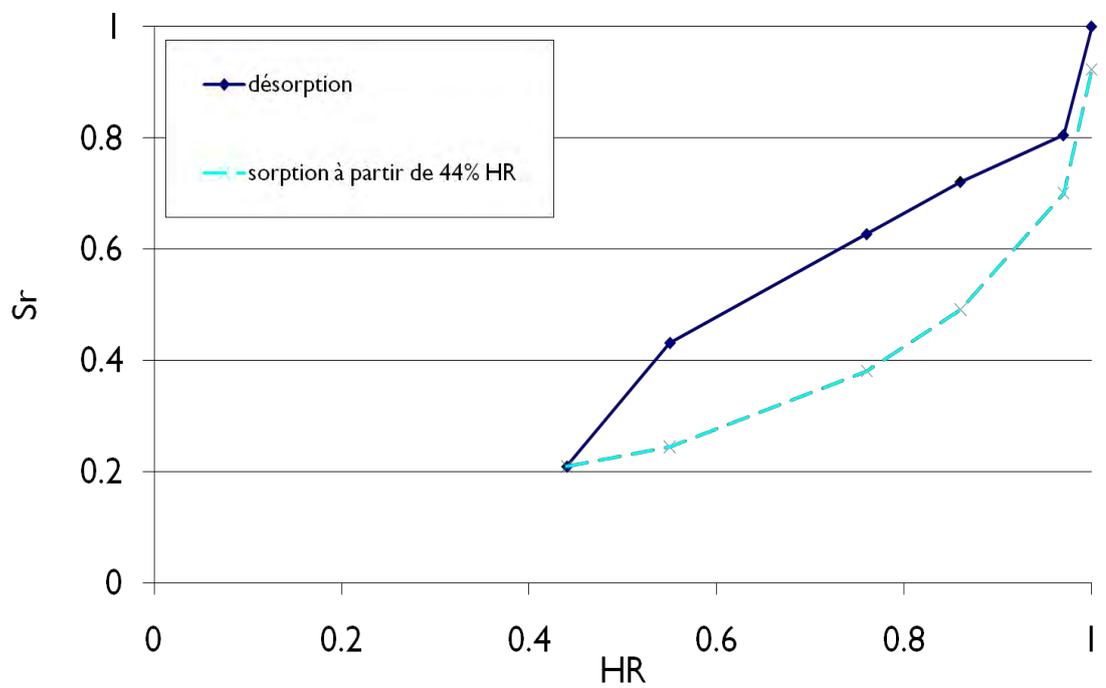


Figure III-22 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B1F

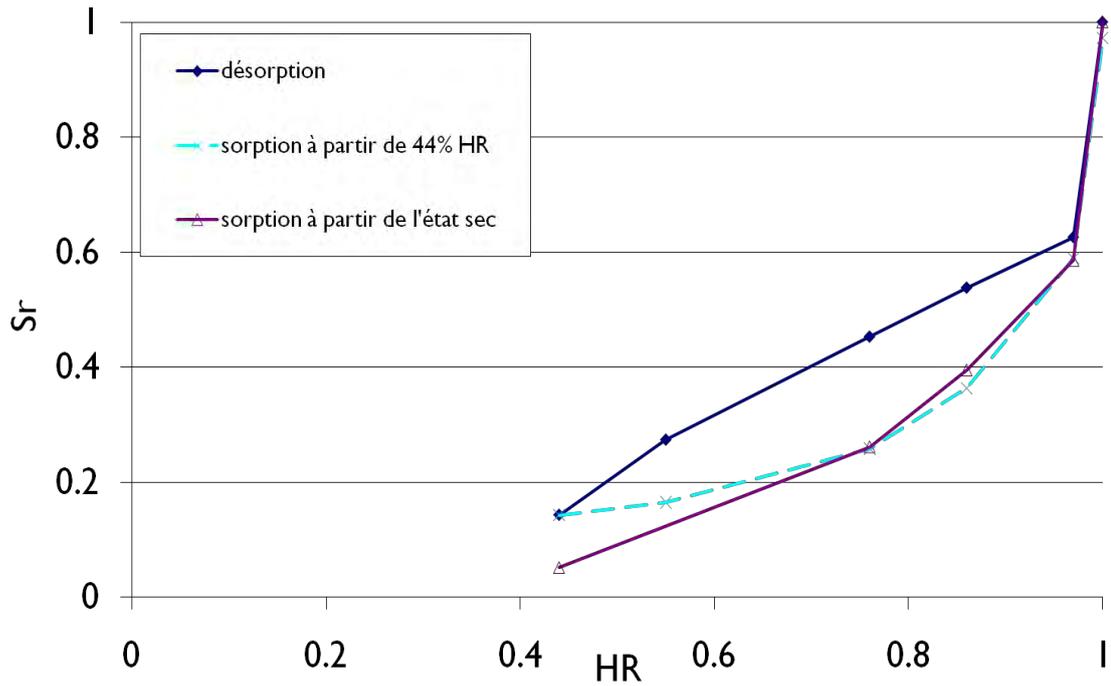


Figure III-23 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B2

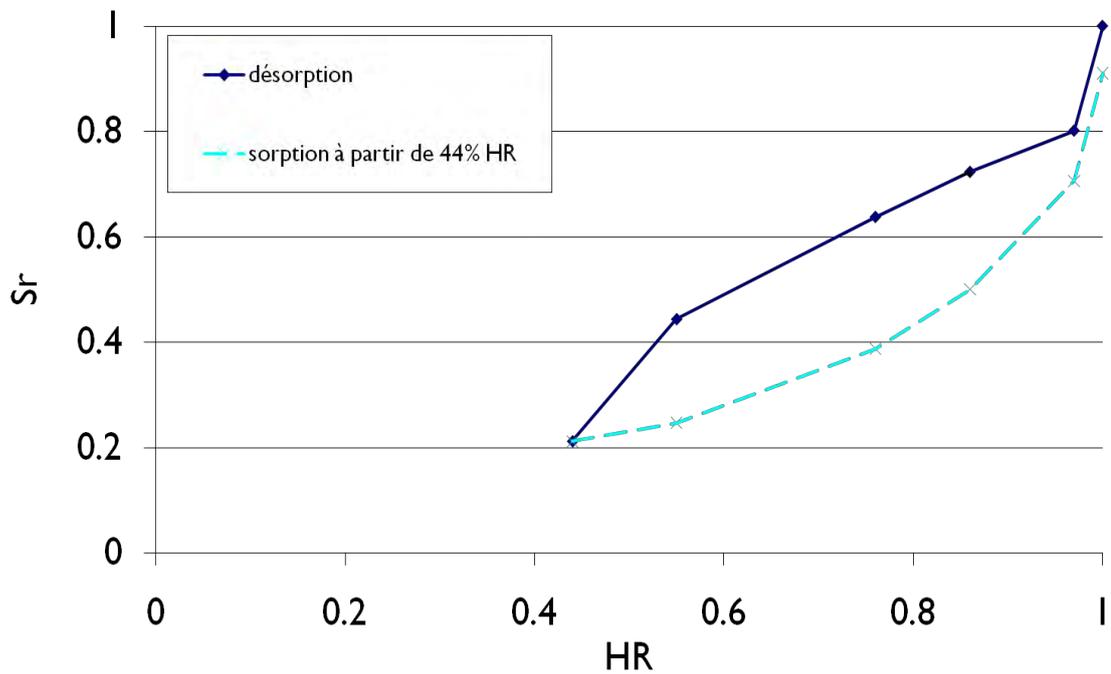


Figure III-24 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B2F

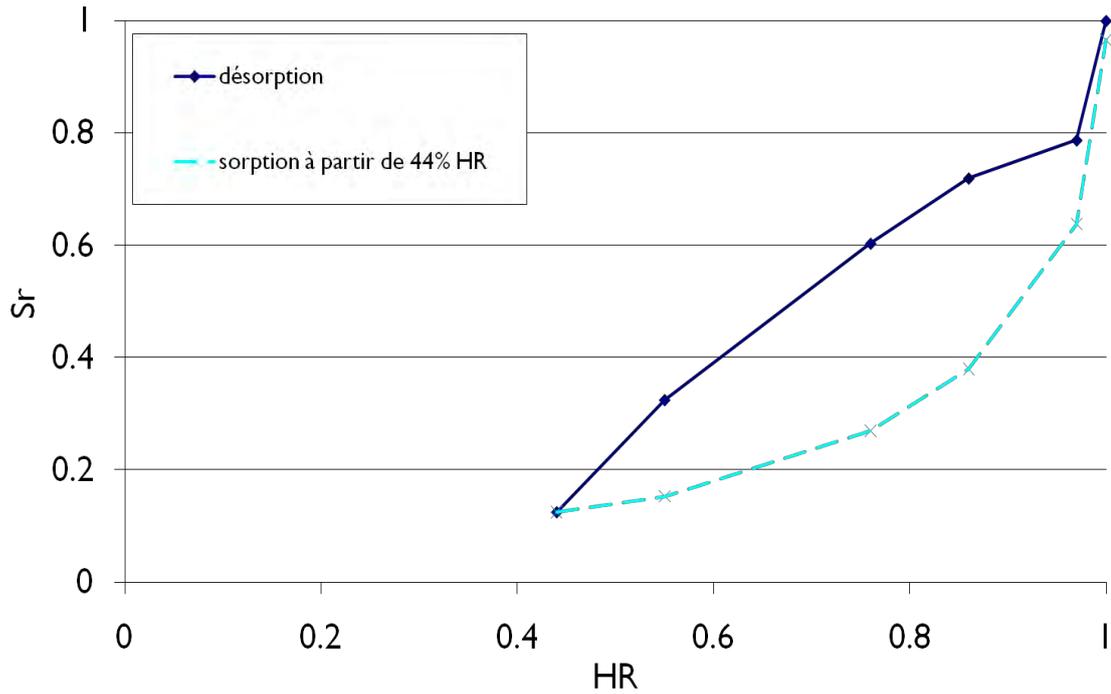


Figure III-25 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton T1

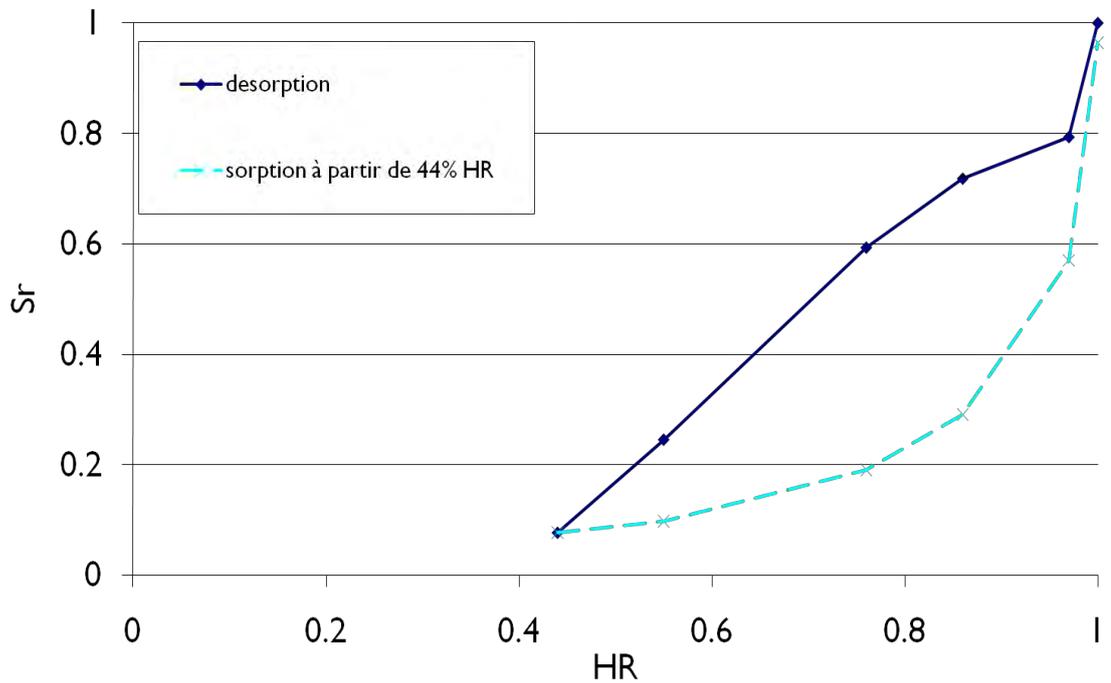


Figure III-26 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton T3

Pour ces essais à 50°C, nous avons subi un arrêt de 4 mois lors de la désorption au palier 55% HR en raison d'une panne de l'enceinte climatique. Pendant cette période d'arrêt,

les échantillons ont bien entendu été soigneusement conservés dans des poches plastiques étanches pour les protéger de la carbonatation.

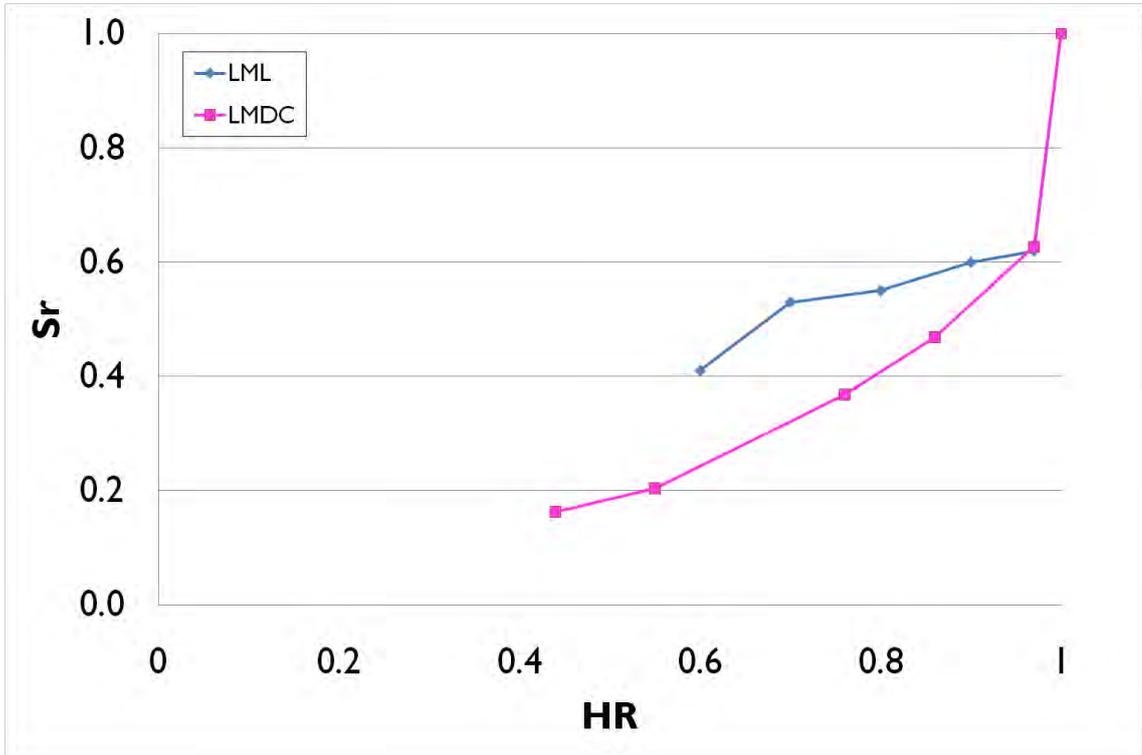


Figure III-27 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 50°C du béton B1 obtenues respectivement au LMDC et au LML

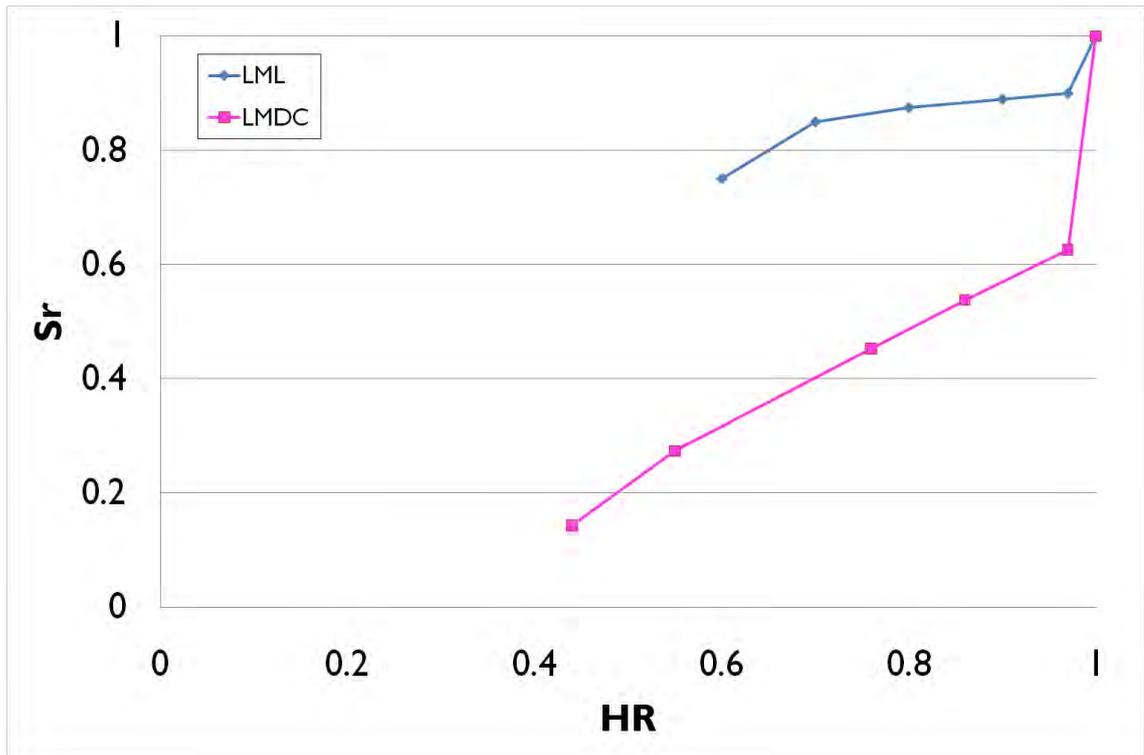


Figure III-28 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 50°C du béton B2 obtenues respectivement au LMDC et au LML

A la différence de nos résultats, le passage d'une température de 20°C à 50°C semble peu influencer sur l'allure des isothermes obtenues par Brue [Brue, 2009], notamment pour le béton B2. Ceci signifierait que la porosité de ce béton serait tellement fine que l'augmentation de la température ne deviendrait sensible qu'aux basses HR. Les différences microstructurales entre nos matériaux d'étude et les siens évoqués préalablement sont peut être à l'origine de ces écarts. Notons cependant que dans la bibliographie réalisée, le passage de 20 à 50°C semble avoir une influence plus importante que celle remarquée par Brue [Ishida et *al.*, 2007] [Maekawa et *al.*, 2009][Poyet, 2009].

III.B.1.3 Isothermes à 80°C

La hiérarchie des courbes de suivi de masse lors des essais à 80°C (Figure III-29) est identique à celle obtenue à 50°C (Figure III-20). On peut cependant constater qu'entre T=50°C et T=80°C, à 97% HR, seul le béton B1 présente une variation relative de masse importante puisqu'elle passe de 1,4% à 3%. Cette variation de masse n'évolue que très peu, voire pas du tout pour les autres bétons. On peut l'expliquer par le fait qu'une température de 80°C privilégie sûrement le mode de transport de l'humidité sous forme vapeur (perméabilité + diffusion) qui associé à la plus ou moins bonne interconnexion de ses pores capillaires favorise le séchage dans le cas du béton B1. L'effet de la température sur les transferts

hydriques est nécessairement moins marqué à $T=50^{\circ}\text{C}$, puisque la variation relative de masse ne passe que de 1,1 % à 1,4 % entre $T=20^{\circ}\text{C}$ et $T=50^{\circ}\text{C}$. Pour les autres bétons dont la porosité est fine, seuls les gros capillaires responsables de la chute initiale de l'isotherme à $T=20^{\circ}\text{C}$ sont fortement interconnectés. Dès que ces derniers sont drainés, il doit probablement rester peu de connectivité au niveau des pores capillaires pour permettre d'obtenir un séchage aussi marqué que celui du béton B1, malgré l'effet de la température sur le transport de l'humidité. Nous avons pris du retard lors de ces essais à 80°C en raison d'un nouvel arrêt de l'enceinte climatique. Les essais ont dû être arrêtés au palier 55% HR même si d'après la Figure III-29, la stabilisation des pertes de masse n'est pas encore atteinte pour la plupart des bétons testés. Ce point de l'isotherme ne sera donc pas tracé. Soulignons qu'au-delà des effets physiques liés à la température, l'évolution des transferts hydriques et par conséquent les isothermes peuvent également être influencés par une modification de la microstructure : décomposition de l'ettringite et possible deshydratation partielle des C-S-H... Cependant, l'isotherme reste représentatif du matériau et rend donc compte indirectement de cette modification.

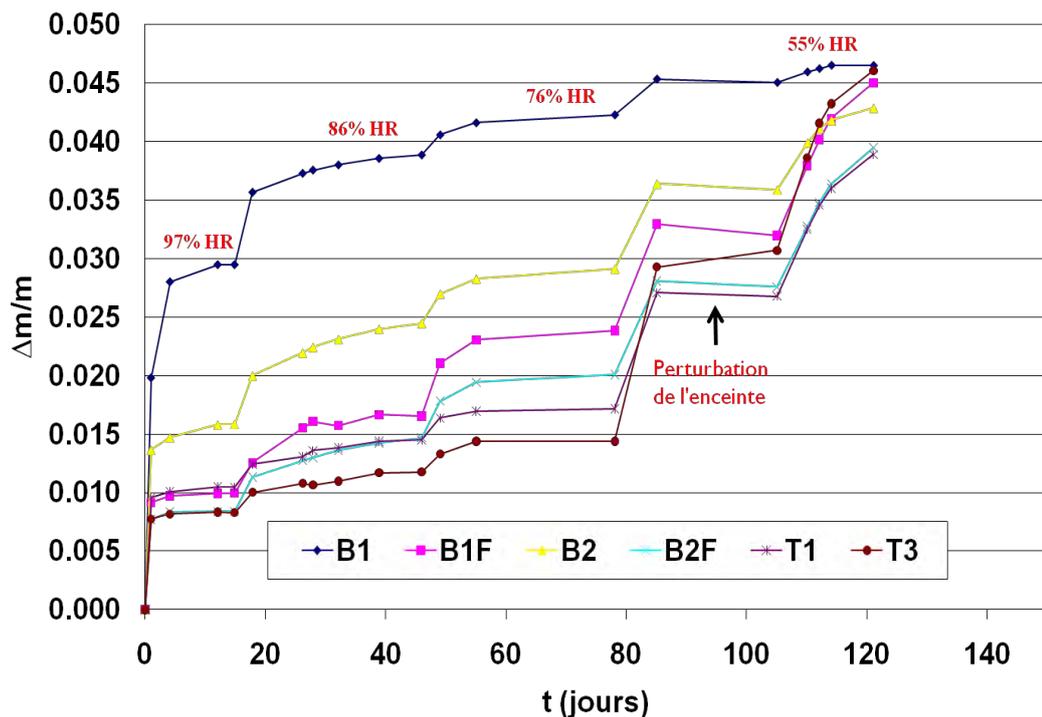


Figure III-29 : Variations relatives de masse des bétons lors des isothermes de sorption d'eau à 80°C

Les isothermes de sorption d'eau à 80°C sont données sur les Figure III-30 à Figure III-35 suivantes :

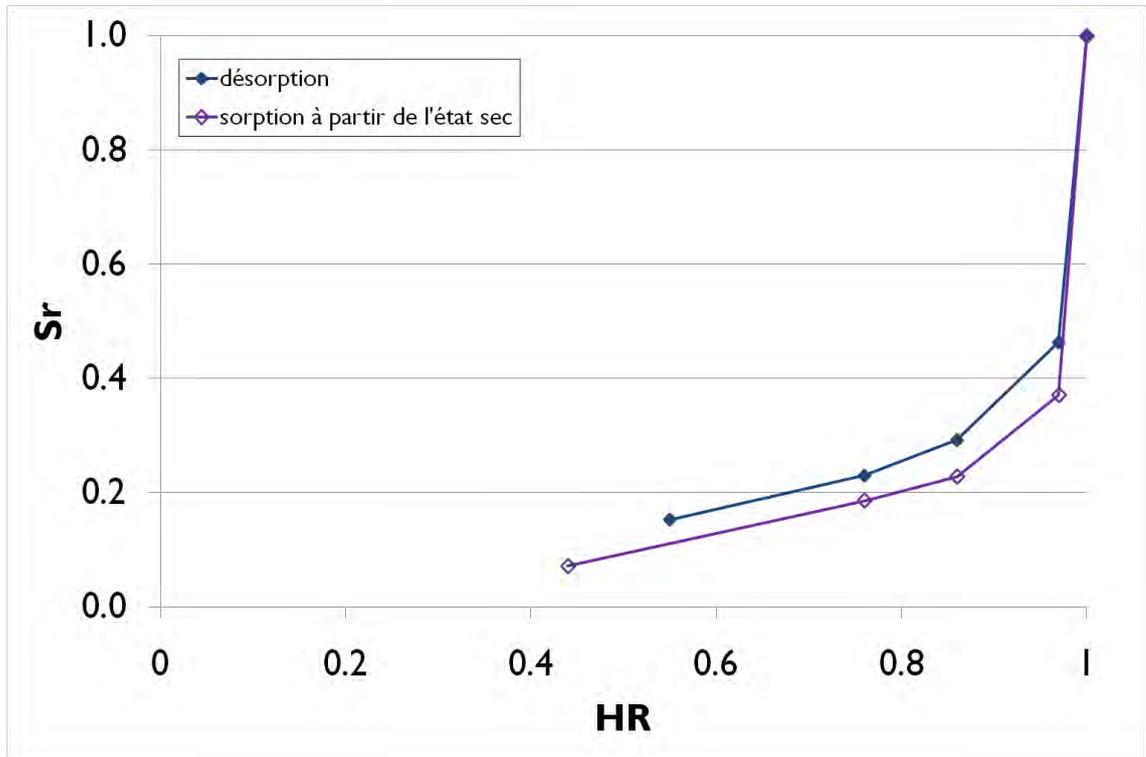


Figure III-30 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B1

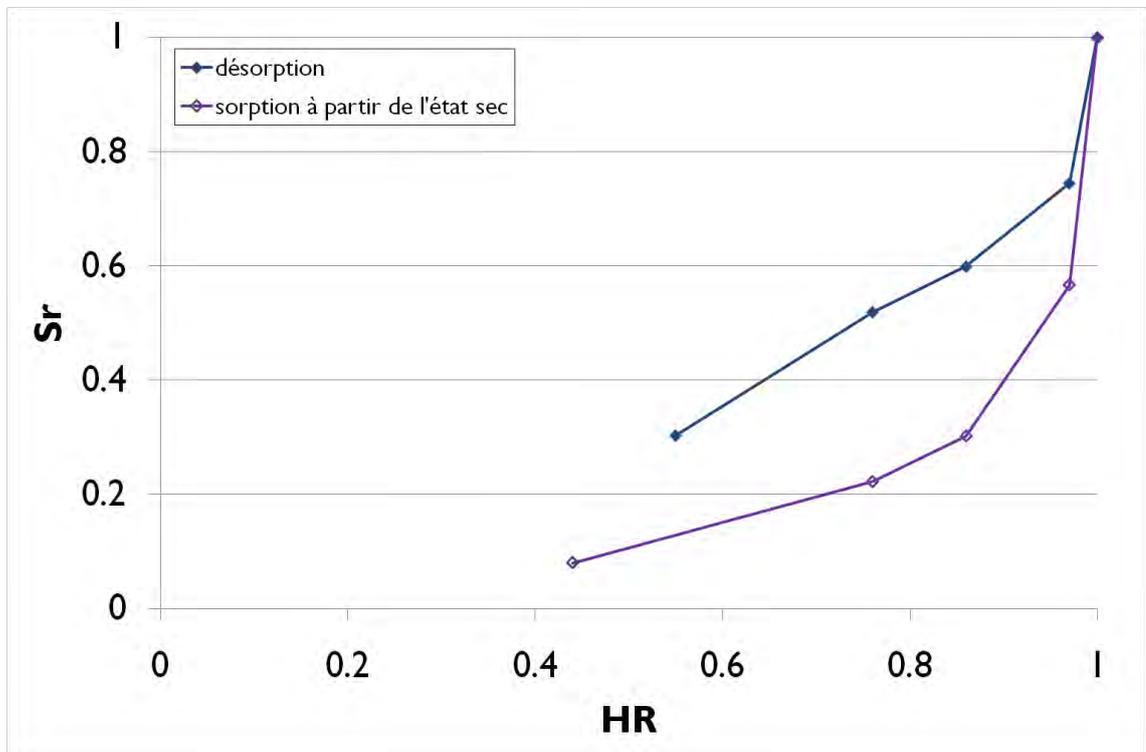


Figure III-31 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B2

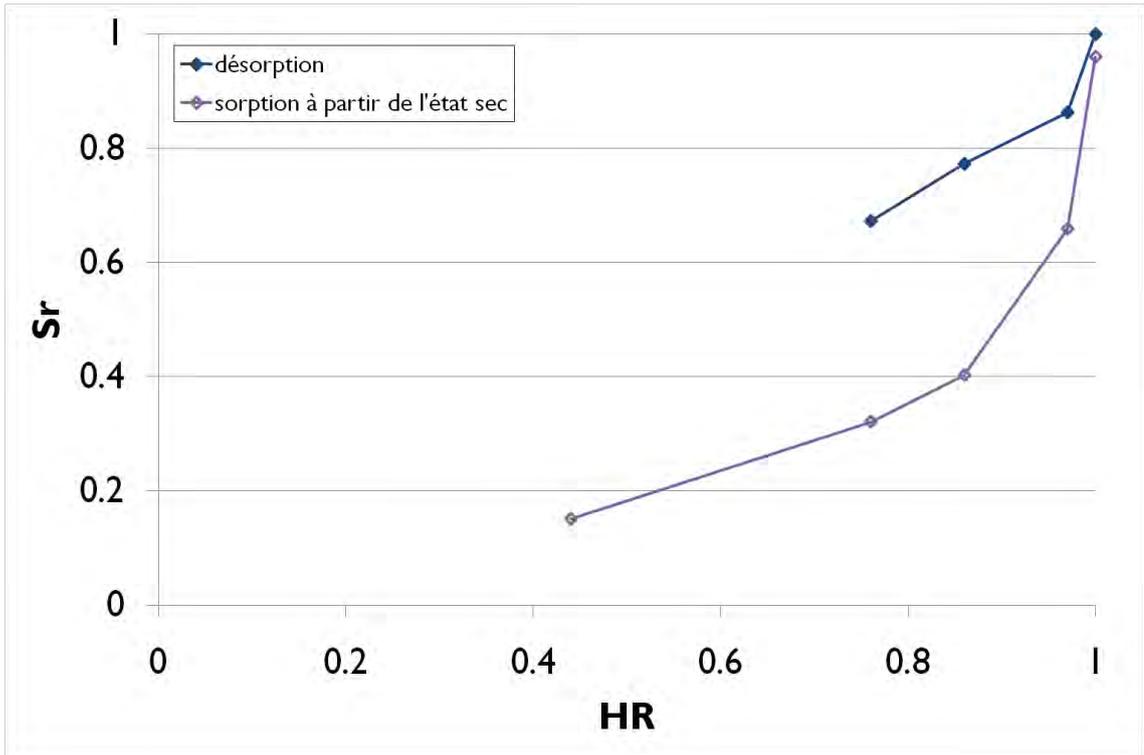


Figure III-32 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B1F

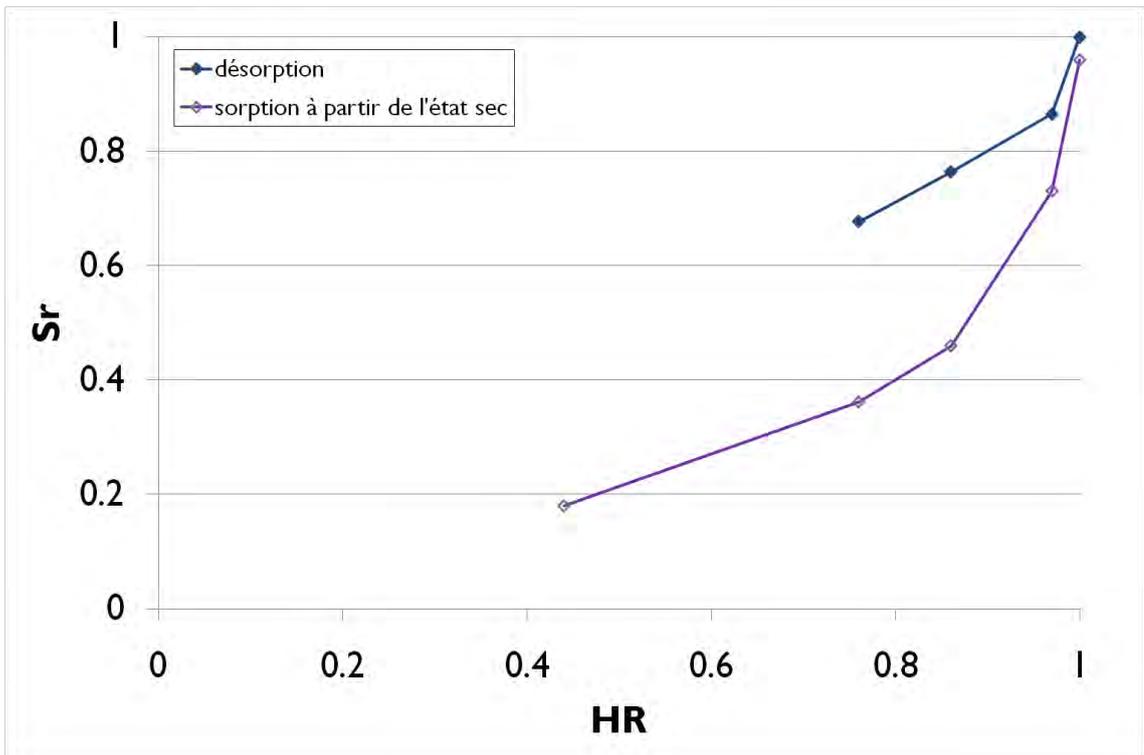


Figure III-33 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B2F

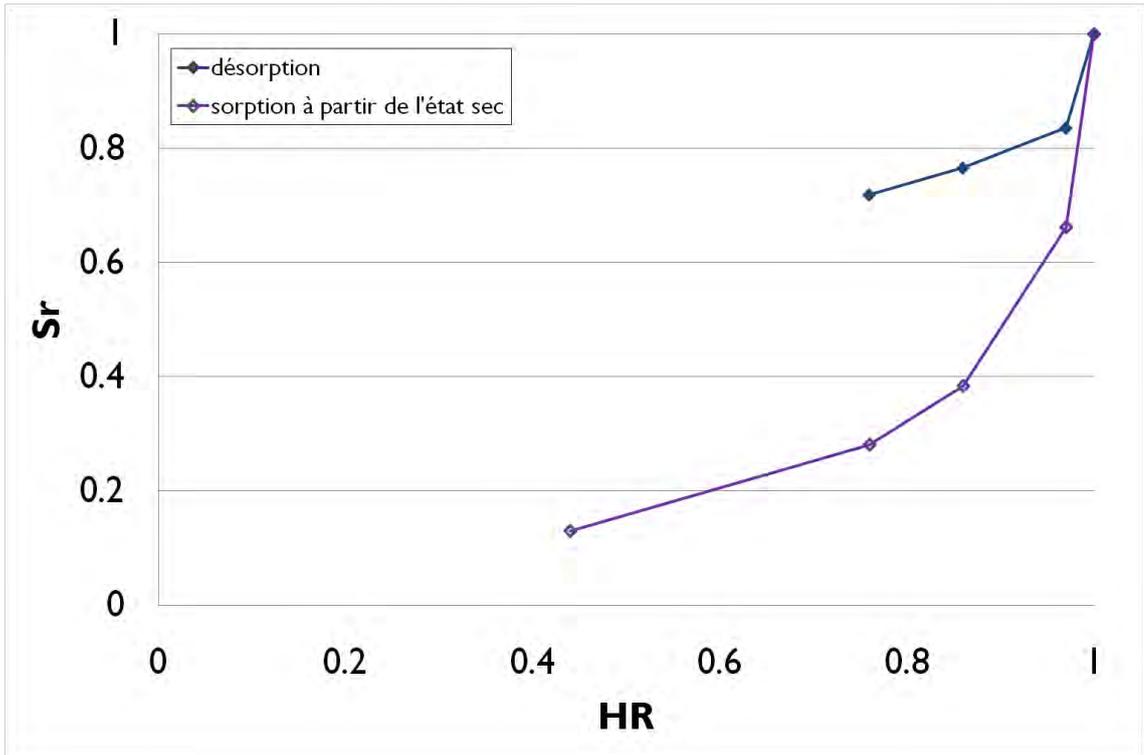


Figure III-34 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton T1

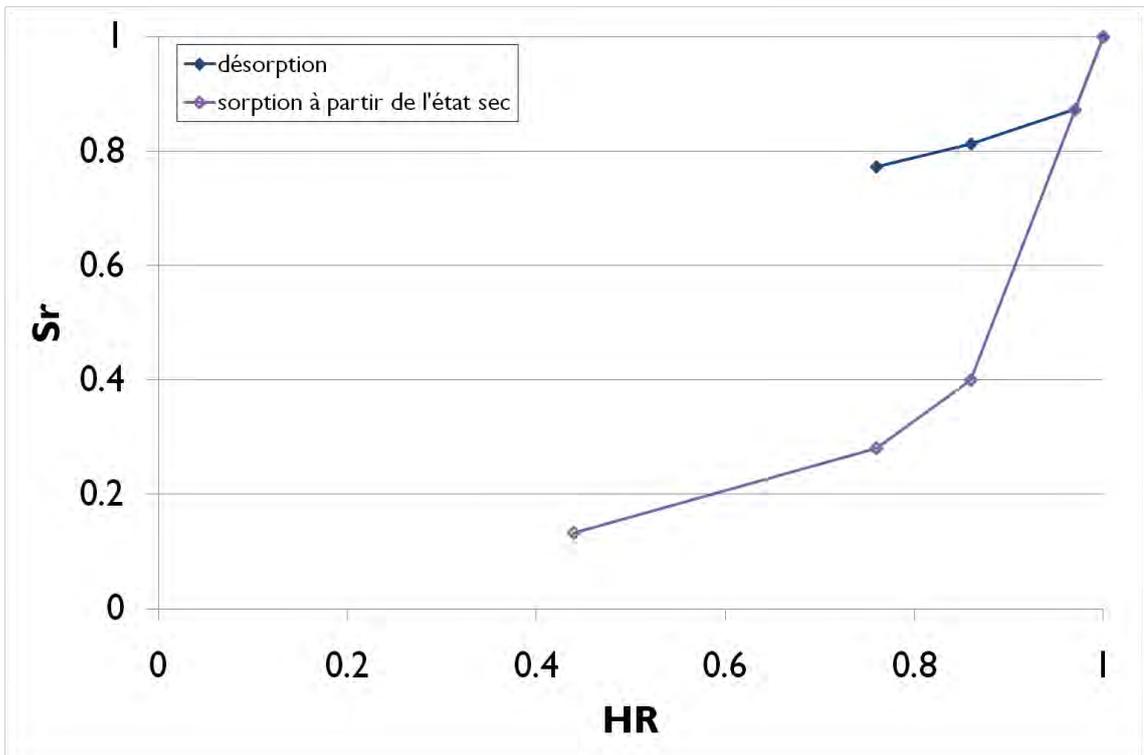


Figure III-35 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton T3

III.B.2 Cas de la décalcification : essais de lixiviation en eau déminéralisée à pH constant

Le cas de la décalcification est abordé dans ce paragraphe. Rappelons que les essais ont été menés sur pâtes suivant le protocole présenté dans le précédent chapitre. Dans un premier temps, l'objectif est de caractériser le processus à travers le suivi de l'évolution de la profondeur dégradée ainsi que des flux d'espèces lixiviées en fonction de la racine carrée du temps. Il s'agit dans un deuxième temps de caractériser l'évolution de la structure poreuse du matériau à l'issue de la dégradation dans le but d'étendre l'application du modèle de réseau poreux au cas des matériaux lixiviés. Nous nous appuyons là-dessus sur les résultats de porosité accessible à l'eau et de masse volumique sèche, de porosimétrie mercure et d'isothermes de sorption de vapeur d'eau.

III.B.2.1 Evolution de la profondeur lixiviée et des quantités d'espèces lixiviées

L'évolution de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps, est donnée ci-après (Figure III-36)

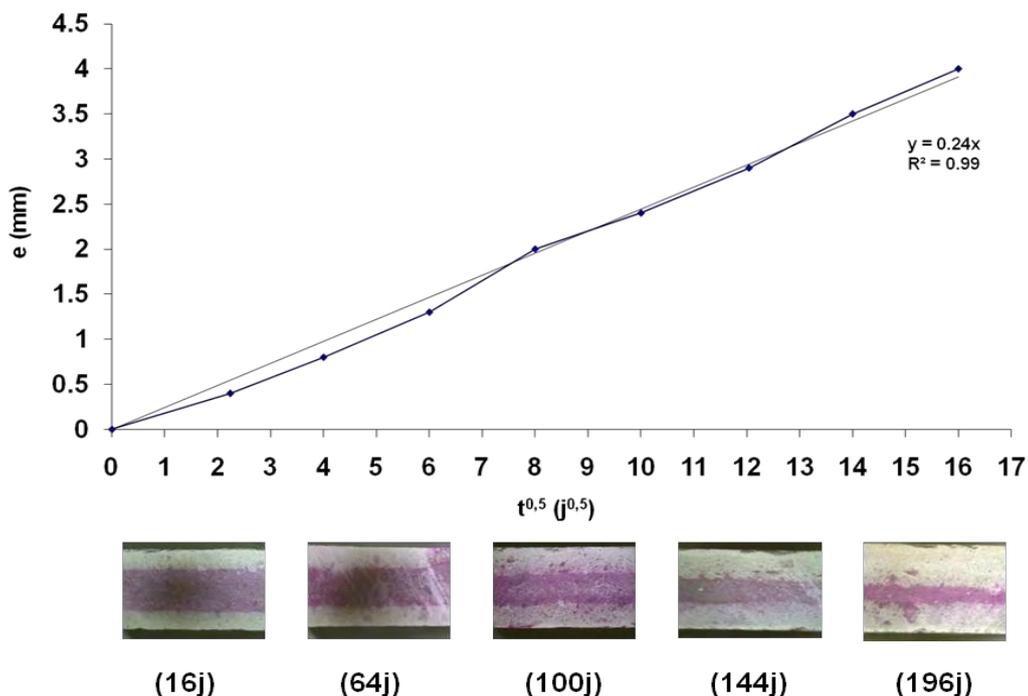


Figure III-36 : Evolution de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment dégradée

La proportionnalité entre l'épaisseur dégradée et la racine carrée du temps est la signature du caractère diffusif du processus de lixiviation. Pour ces essais, le coefficient de proportionnalité est de $0,24 \text{ mm/j}^{0.5}$. Des valeurs de $0,12 \text{ mm/j}^{0.5}$ et de $0,138 \text{ mm/j}^{0.5}$ sont respectivement obtenues par Adenot [Adenot, 1992] et Tognazzi [Tognazzi, 1998] sur pâtes de ciment CEMI (E/C=0.4) également dégradées sous eau désionisée à pH=7. Leurs valeurs plus faibles sont la conséquence d'une diffusivité moins importante liée à une porosité initiale moins élevée. Il faut également tenir compte de leur potentiel d'attaque qui est moins agressif que le nôtre en raison de rapports S/V (surface exposée/volume de solution lixiviante) plus élevés (respectivement 8 m^{-1} et 25 m^{-1}). Les résultats précédents sont confirmés par l'évolution linéaire du flux de calcium lixivié par rapport à la racine carrée du temps (Figure III-37), avec un coefficient de proportionnalité ($1,56 \text{ mol/m}^2/\text{j}^{0.5}$) supérieur à ceux mesurés par Adenot et Tognazzi (respectivement 1 et $0,6 \text{ mol/m}^2/\text{j}^{0.5}$).

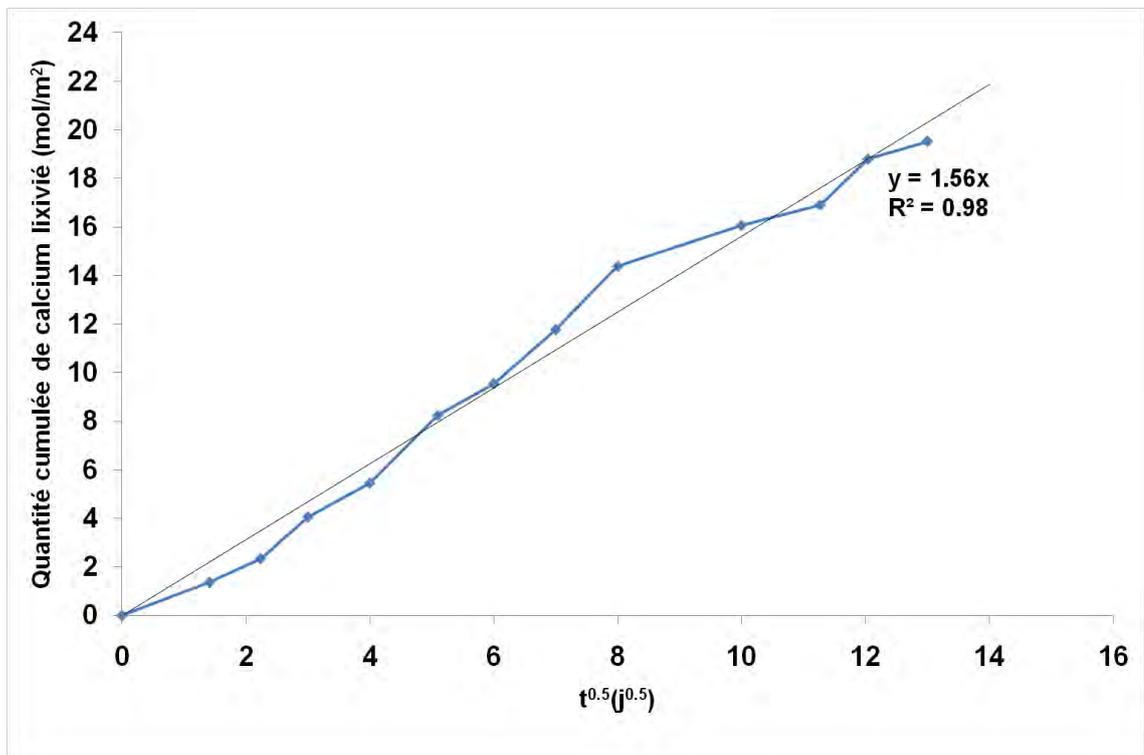


Figure III-37 : Evolution du flux de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment dégradée

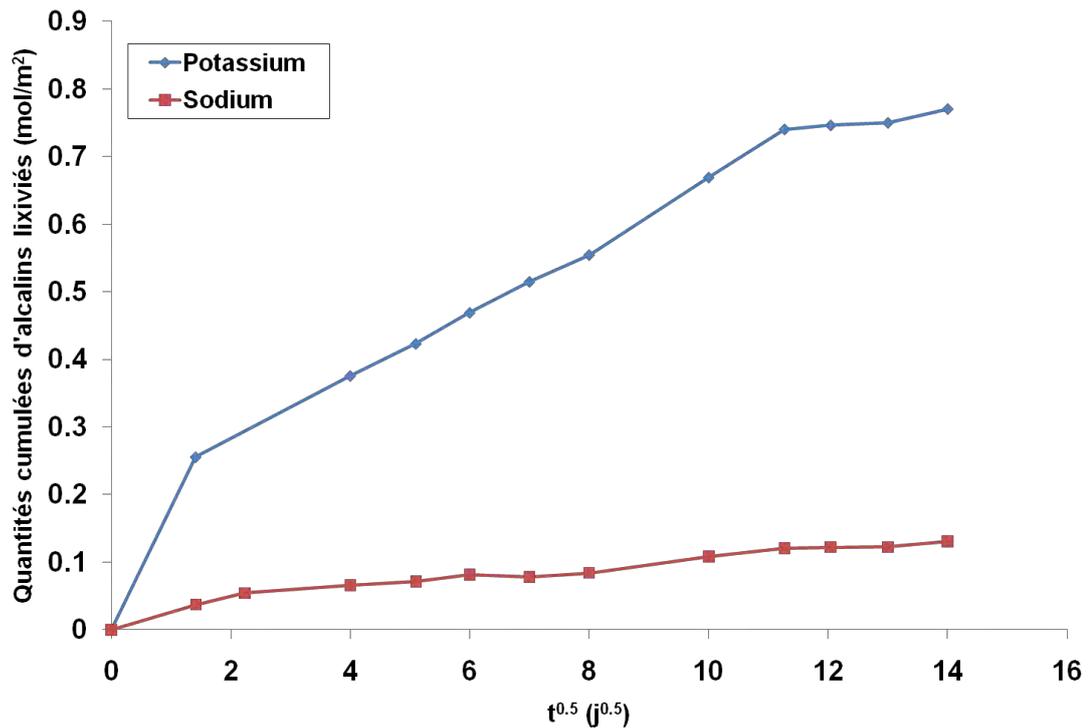


Figure III-38 : Evolution des flux d'alcalins lixiviés en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment dégradée

Les alcalins sont initialement majoritairement présents dans la solution interstitielle mais peu dans la phase solide. Une fois relargués, ils ne sont pas renouvelés. Comme le montre la Figure III-38, le relarguage des alcalins se fait progressivement en suivant l'évolution de la dégradation. Ils semblent être totalement épuisés à partir de 120 j.

III.B.2.2 Evolutions de la microstructure et des propriétés de transfert sur la pâte de ciment lixiviée

III.B.2.2.1 Porosité accessible à l'eau et masse volumique sèche

Les évolutions de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique sèche de la pâte de ciment à l'issue de la dégradation, sont données dans le Tableau III-10 suivant :

	Pâte saine	Pâte lixiviée
Porosité (%)	45±0,10	70±0,90
Masse volumique sèche (kg/m ³)	1451±1,00	844±0,02

Tableau III-10 : Evolutions de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique sèche à l'issue de la lixiviation

Des mesures de porosité accessible à l'eau sur pâtes de ciment CEMI (E/C = 0,3 et 0,5) soumises à différents taux de lixiviation (au nitrate d'ammonium), ont été faites par Carde [Carde, 1996] [Carde et François, 1998]. Leur objectif était d'évaluer l'influence du rapport E/C sur les résistances à la compression résiduelle de ces pâtes lixiviées. Différents diamètres d'éprouvettes (avec un élancement égal à 2), ont été testés pour vérifier si un effet de taille ne viendrait pas affecter les paramètres mesurés. Ceci n'a cependant pas été constaté par les auteurs. Nous rapportons dans le Tableau III-11 ci-après, les valeurs de porosité accessible à l'eau relevées sur éprouvettes saines et totalement dégradées, de rapport E/C=0,5.

Diamètre éprouvette (mm)	Porosité (%)	
	Pâte saine	Pâte lixiviée
10	42,1	63,1
12	43	63,5
20	40	59,8

Tableau III-11 : Evolutions de la porosité accessible à l'eau obtenues par [Carde et François, 1998] lors d'essais de lixiviation au nitrate d'ammonium sur pâtes de ciment CEMI à E/C=0,5

Les porosités obtenues par Carde et François sur pâtes saines sont légèrement inférieures à la nôtre qui est de 45%. Nous n'avons pas plus d'informations concernant la structure poreuse de leurs matériaux mais il est possible que ce soit dû à une quantité d'eau insuffisante, conséquence d'un effet de ressuage. Il en découle que les porosités mesurées sur pâtes lixiviées soient également un peu plus faibles que celle que nous obtenons (70%). Malgré ceci, la différence de porosité entre l'état sain et l'état dégradé reste assez proche : aux alentours de 20% pour Carde et François et 25% dans notre cas.

En utilisant les teneurs en hydrates dans la pâte saine calculées via l'approche proposée par Adenot [Adenot, 1992] (cf. Tableau III-5), nous devrions être en mesure de calculer les évolutions de porosité et de masse volumique sèche présentées dans le Tableau III-10. Ces évolutions correspondent normalement à une dissolution totale de la portlandite et des aluminates ainsi que des C-S-H. En considérant dans un premier temps, la dissolution totale de la portlandite, le volume total des vides passe de $0,435\text{m}^3$ à $0,555\text{m}^3$; ce qui signifie que la porosité passe de 43,5% à 55,5%. La masse volumique sèche diminue à $1230,36\text{ kg/m}^3$. Après la dissolution des aluminates (AFm et C_3AH_6), le volume des vides est de $0,705\text{ m}^3$ et la masse volumique sèche devient $916,7\text{ kg/m}^3$. A ce stade, nous atteignons déjà la valeur de porosité accessible à l'eau déterminée expérimentalement. Qu'en est-il alors de la décalcification des C-S-H ? D'après Adenot et Aspart [Adenot et Aspart, 1998], cette décalcification entraîne l'ouverture d'une porosité extrêmement fine ($< 3\text{nm}$) qui demeure négligeable à l'égard de la microporosité et de la porosité capillaire existante. Cette approximation a été adoptée par les auteurs dans la modélisation du processus de lixiviation des matériaux cimentaires, reprise par [Tognazzi, 1998] et [Mainguy et *al.*, 2000]. Par ailleurs, la diffusivité à travers cette porosité fine est faible et a donc peu d'effet sur le transfert ; son action sur la porosité et le transfert est négligé. Comme il a été relaté dans la synthèse bibliographique, des mesures de porosité accessible à l'eau ont été effectuées par Le Bellégo [Le Bellégo, 2001] sur 3 zones différentes de mortiers à base de CEMI (E/C=0,4) lixiviés au nitrate d'ammonium. La première zone est située dans la partie encore saine et présente une porosité de 18,2%. Les deux autres zones sont localisées dans la partie dégradée. Il s'agit respectivement de la zone dite de transition située immédiatement en aval de la partie saine du matériau dans laquelle seule la portlandite est dissoute, et de la zone présentant un état de dégradation avancé où la décalcification des autres phases hydratées a eu lieu. Au niveau de ces deux zones où les masses volumiques apparentes sont nettement différentes (2g/cm^3 pour la zone de transition et $1,75\text{g/cm}^3$ pour la zone très décalcifiée), les porosités accessibles à l'eau sont au contraire identiques (33%). Le Bellégo en déduit que la dissolution partielle des C-S-H est responsable d'une augmentation de la porosité mais qui n'est pas forcément accessible à l'eau. Le raffinement de la porosité des C-S-H à l'issue de leur décalcification est en fait du à un effet de retrait qui devient particulièrement marqué au dessous d'un rapport Ca/Si de 1,2 [Chen et *al.*, 2006]. 3 mécanismes sont évoqués par [Chen et *al.*, 2006] pour expliquer ce phénomène de retrait dit de décalcification. Il s'agit de :

- La polymérisation des chaînes silicates (condensation des groupes $\equiv\text{Si-OH}$ en siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) suite au départ du calcium des C-S-H. Les liens siloxane formés viennent alors ponter deux régions ou surfaces adjacentes de C-S-H en les rapprochant davantage.
- La perte de cohésion et une mobilité accrue des C-S-H à l'issue du départ du calcium. Ceci engendre une possible réorganisation structurale de ces derniers en des morphologies plus denses.
- La décomposition des feuillettes de CaO (Figure I-3) laissant place à du gel de silice qui se précipitent ou se polymérisent. Ceci se produit généralement lorsque le rapport Ca/Si est inférieur à 0,66. Cette polymérisation du gel de silice a été observée auparavant par [Hunt et Tomes, 1962] et [Swenson et Sereda, 1968] dans le cas de la carbonatation.

III.B.2.2.2 Porosimétrie au mercure

Les évolutions de la distribution de taille des pores de la pâte à l'issue de la lixiviation, d'après les essais de porosimétrie au mercure, sont données sur la Figure III-39. Précisons que pour une comparaison plus objective des courbes porosimétriques entre l'état sain et l'état dégradé, nous avons ramené le volume de mercure injecté dans la pâte lixiviée à la masse sèche de la pâte saine, les masses volumiques sèches étant connues (Tableau III-11). La montre l'apparition de 2 nouveaux modes dont les rayons d'accès sont respectivement localisés aux alentours de 20 et 125 nm. Il est tout à fait possible que le mode situé à 20 nm englobe celui situé initialement à 10 nm sur la pâte saine. Par contre, on voit clairement que le mode poreux associé aux pores des C-S-H centré sur environ 2 nm de rayon, n'a pas du tout évolué malgré une légère augmentation de son volume. Ceci corrobore le fait que la décalcification des C-S-H influe peu sur l'évolution de la porosité comme cela a été avancé préalablement. Cette non évolution de la porosité fine est une donnée qui nous est indispensable pour la transposition de notre modèle de réseau poreux d'un matériau sain à un matériau lixivié. Les caractéristiques de structure poreuse de la pâte lixiviée d'après ces essais de porosimétrie mercure, sont enregistrées dans le Tableau III-12. A titre de comparaison, nous donnons également les valeurs obtenues sur pâte saine.

		Pâte saine	Pâte lixiviée
Surface spécifique totale (m ² /g)		78,37	124,80
Rayon moyen des pores (nm)		5,50	35,00
Porosité totale (%)	Mercure	27	58,76
	Eau	45	70

Tableau III-12 : Comparaison entre les caractéristiques de la structure poreuse de la pâte saine et de la pâte lixiviée d’après les essais de porosimétrie au mercure

D’après les valeurs du Tableau III-12, la différence entre les porosités accessibles à l’eau de la pâte saine et de la pâte lixiviée (25%) est assez proche de celle entre les porosités mesurées au mercure (31%). Ce résultat confirme une fois de plus que l’évolution de la porosité globale concerne surtout les pores capillaires puisqu’une fraction de la porosité fine demeure inaccessible par la porosimétrie au mercure. On constate cependant que la surface spécifique mesurée est beaucoup plus importante sur pâte lixiviée que sur pâte saine. Ceci semble montrer que la décalcification des C-S-H conduit bien à l’ouverture d’une porosité encore plus fine malgré le fait que le volume des petits pores reste globalement constant. Des observations similaires ont également été faites par [Perlot, 2005]. Il faut toutefois rester prudents vis-à-vis de l’interprétation de ces résultats car on peut également mettre en avant, un accroissement de la connectivité du réseau poreux qui permet de mieux accéder aux C-S-H.

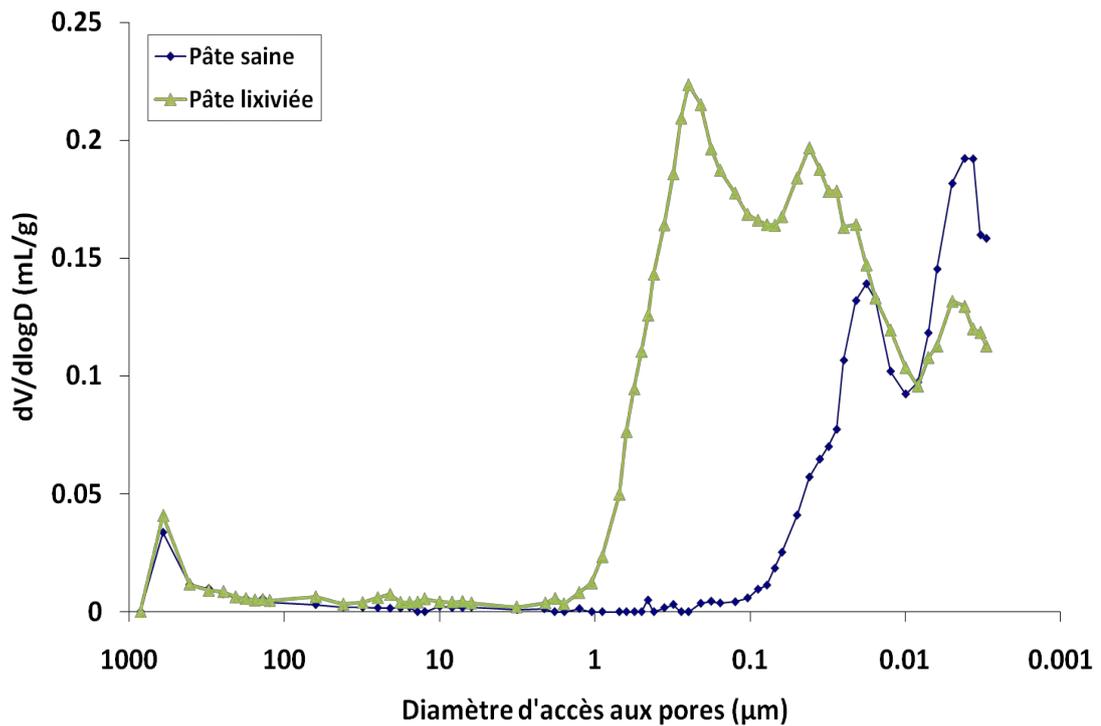


Figure III-39 : Comparaisons entre les distributions de taille des pores sur pâte saine et pâte lixiviée (résultats CEA Marcoule)

III.B.2.2.3 Isotherme de sorption d'eau

Les isothermes de sorption d'eau sur la pâte de ciment lixiviée sont données sur la (Figure III-40). Les courbes montrent une évolution importante de la désorption aux fortes humidités, ce qui n'était pas le cas sur la pâte saine où le degré de saturation à 97% HR était de 0,95 (Figure III-18). Ce résultat est tout à fait cohérent avec l'apparition des 2 nouveaux modes poreux au sein de la porosité capillaire (Figure III-39). Le réseau poreux devenant grossier, il est évident que l'isotherme d'adsorption passe plus bas dans le cas de la pâte lixiviée puisque la capillarité est réduite. Le fait qu'il reste toujours de l'hystérésis signifie que malgré l'élargissement de la porosité capillaire, l'évacuation totale de l'eau libre ne peut se faire que par l'intermédiaire des petits pores.

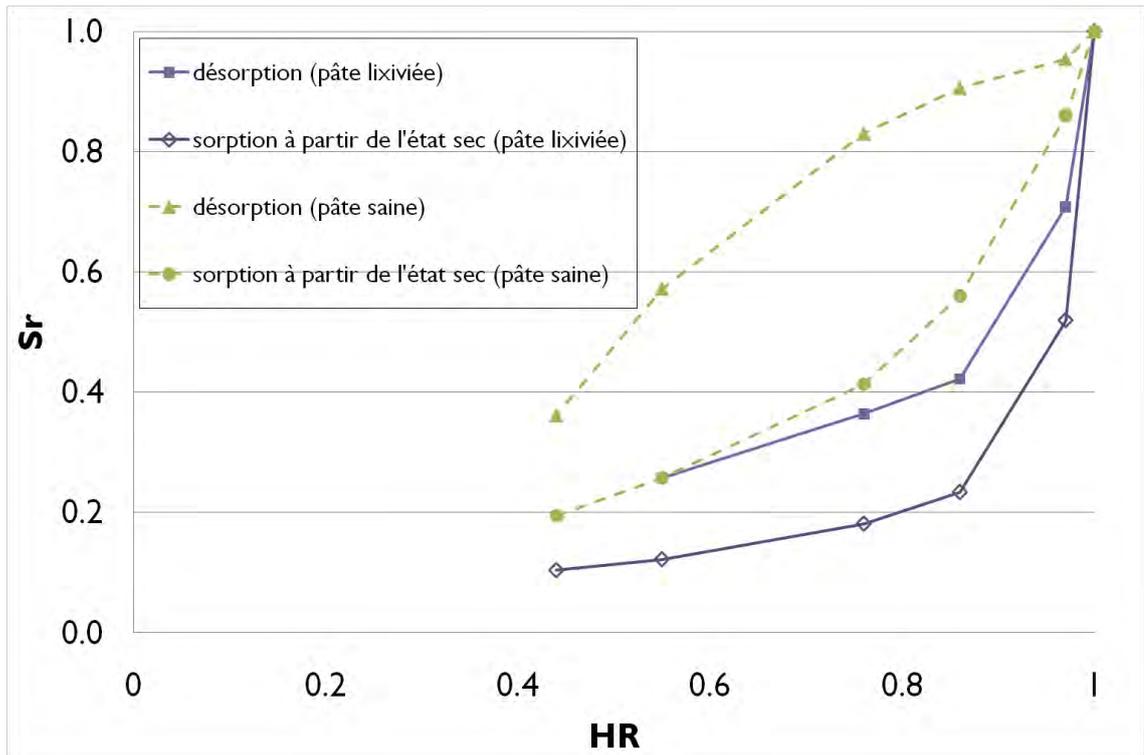


Figure III-40 : Isothermes de sorption d'eau sur la pâte de ciment lixiviée

Les éléments essentiels qui se dégagent de cette étude et qui nous serviront surtout dans la transposition de notre modèle de réseau poreux au cas des matériaux lixiviés sont :

- Le grossissement et/ou le décalage des modes poreux associés aux pores capillaires. Il en découle une augmentation de leur connectivité qui se traduit par un drainage plus prononcé du réseau dès les fortes HR.
- La conservation du mode et du volume des petits pores malgré leur raffinement. Ces derniers restent fortement connectés avec l'ensemble du réseau en permettant de le drainer totalement.

III.B.3 Cas de la carbonatation

Comme pour le cas de la lixiviation, il s'agit ici de caractériser le processus de carbonatation. Cette caractérisation est effectuée dans un premier temps à travers le suivi de l'évolution de la profondeur carbonatée et des variations de masse en fonction du temps ; les essais ayant été menés conformément au protocole décrit dans le précédent chapitre. Or, comme nous le verrons dans ce paragraphe, le mode de carbonatation adopté ne conduit qu'à une carbonatation superficielle des échantillons, dans le cas des matériaux à base de CEMI. Etant donné la nécessité d'obtenir des matériaux les plus carbonatés possible en vue du modèle de réseau poreux, nous avons choisi de procéder différemment en séchant les échantillons avant le lancement des essais ; ceci devrait favoriser la pénétration plus en profondeur du CO₂ en même temps que l'humidité. Cette procédure présente l'inconvénient de ne pas avoir d'information sur les cinétiques mais l'avantage de pouvoir carbonater les matériaux dans la masse. Les différentes phases hydratées, affectées par la carbonatation ont par la suite été identifiées puis quantifiées via des essais de caractérisation (ATD/ATG, DRX). Cette identification peut en effet s'avérer utile pour expliquer l'évolution de la structure poreuse. Les essais de caractérisation précédents sont évidemment complétés par des essais plus spécifiques tels que les mesures de porosité accessible à l'eau, de masse volumique sèche, de porosimétrie au mercure, les mesures de perméabilité intrinsèque (à l'éthanol et au gaz) sans oublier les isothermes de sorption de vapeur d'eau.

III.B.3.1 Evolutions du processus de carbonatation

III.B.3.1.1 Résultats sur bétons (AFPC-AFREM)

Après 8 mois d'essais, seul le béton B2 présente un front de carbonatation net, dont l'évolution en fonction de la racine carrée du temps est donnée sur la Figure III-41. La linéarité de la courbe obtenue met en évidence le caractère diffusif du processus. Toujours d'après la Figure III-41, l'apparition d'un front de carbonatation n'est constatée qu'à partir d'une échéance de 4 jours. Il s'agit en fait, d'un temps retard dû à la phénolphthaléine qui vire au rose-violacée dès que le pH est au-dessus de 9,5.

Pour le cas du béton B1, seules les faces exposées se sont carbonatées. Ceci semble être lié à un colmatage de la porosité au voisinage de la surface des échantillons associé à des réactions rapides, l'eau relarguée et éventuellement non évacuée pouvant aussi participer à l'obturation. L'origine de ce colmatage est d'après Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] décrit comme le croisement des flux diffusifs de CO_2 et d'ions calcium issus principalement de la dissolution de la portlandite, en quantité abondante dans un matériau à base de CEM I. Un déplacement convectif des ions calcium (par séchage) n'est effectivement pas à exclure puisque la carbonatation de la portlandite s'accompagne d'une libération d'eau susceptible de modifier l'hygrométrie interne des échantillons malgré leur préconditionnement avant le lancement des essais (cf. Protocole expérimental). D'après les Figure III-9 et Figure III-11, le béton B1 présente un degré de saturation plus faible que le béton B2, à l'équilibre avec une HR de 65%. Ceci signifie que les répartitions des phases liquide et gazeuse sont forcément différentes pour les 2 matériaux. Il en est de même pour leur potentiel de carbonatation, pouvant également expliquer les résultats obtenus.

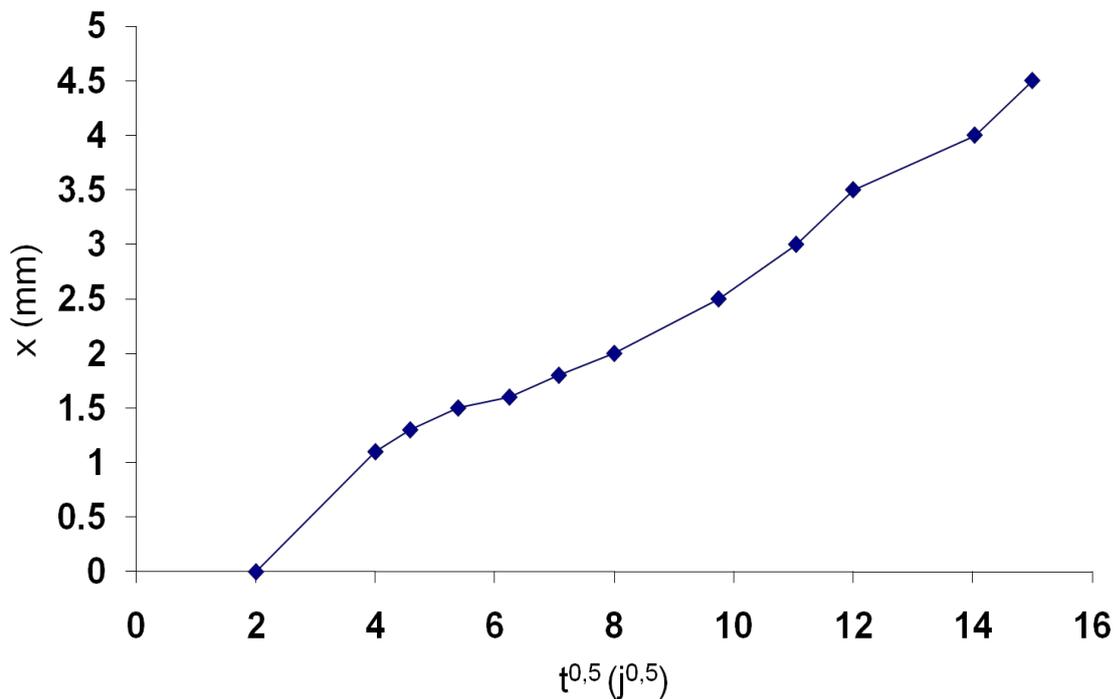


Figure III-41 : Evolution de la profondeur carbonatée sur le béton B2 en fonction de la racine carrée du temps

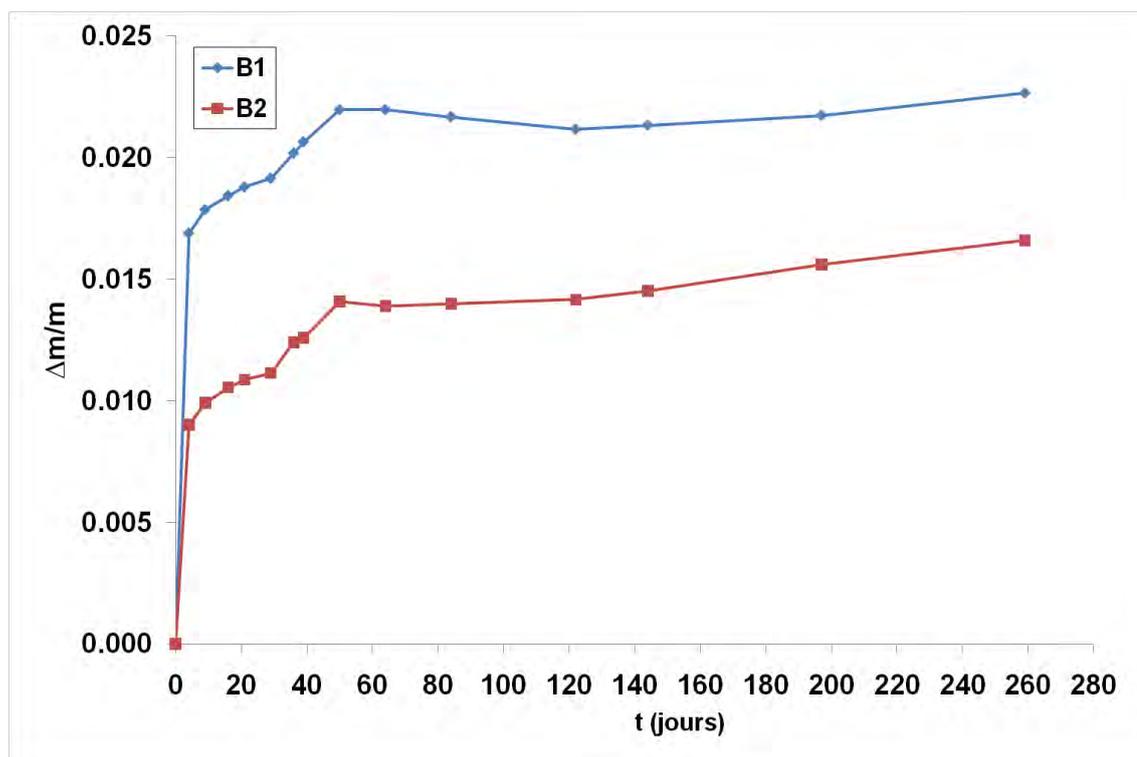


Figure III-42 : Variations relatives de masse des bétons B1 et B2 lors des essais de carbonatation accélérés (échantillons préconditionnés à une HR interne de 55% avant le lancement des essais)

Les variations relatives de masse (augmentations de masse rapportées à la masse des échantillons après le préconditionnement) relevées après 8 mois d'essais sont respectivement de 2,2% pour le béton B1 et de 1,7% pour le béton B2 (Figure III-42). Malgré le fait que la carbonatation reste superficielle sur le béton B1 (vérifié par projection de phénolphthaleïne), sa prise de masse est plus importante que celle du béton B2 présentant un front net de carbonatation. Deux raisons peuvent expliquer ceci : soit la carbonatation est plus avancée par rapport à ce qu'indique la phénolphthaleïne, soit le gradient d'humidité avec l'enceinte de carbonatation est plus important que prévu. Ce gradient peut être attribué à une probable incertitude liée à la valeur de porosité accessible à l'eau qui intervient dans l'estimation de la masse d'eau à pourvoir dans le matériau pour atteindre l'hygrométrie interne visée.

La carbonatation la plus avancée de nos matériaux d'étude est cependant nécessaire pour caractériser l'évolution de la microstructure et des propriétés de transfert, ceci dans le but de transposer le modèle de réseau poreux aux matériaux carbonatés. Une deuxième campagne d'essais est alors menée. Les éprouvettes sont séchées en étuve, par paliers de température croissants (40°C, 50°C, 80°C puis 105°C jusqu'à masse constante) avant d'être mises en enceinte de carbonatation dans laquelle elles se réhumidifient. La grande

accessibilité du réseau poreux devrait donc permettre au CO_2 de pénétrer davantage au cœur des échantillons. D'autre part, il est possible qu'elle favorise la dissolution des C-S-H en raison des déséquilibres chimiques importants créés entre les phases solide et liquide. Ceci sera abordé ultérieurement. Comme les réactions de carbonatation interviennent alors que le profil hydrique dans les échantillons est transitoire (réhumidification pendant la carbonatation), il est évident que le front de carbonatation observé lors de cette deuxième campagne d'essai ne suit pas forcément une évolution classique en racine carrée du temps.

Un seul séchage initial aura suffi à carbonater totalement (constaté après projection de phénolphthaleïne) le béton B2 après une échéance de 2 mois contre 7 à 8 mois pour le béton B1 probablement en raison de sa réserve importante en portlandite. Néanmoins par précaution, nous avons réalisé 1 cycle de séchage-humidification supplémentaire pour être certain de caractériser des matériaux totalement carbonatés. Lors de cette deuxième campagne d'essais, les variations relatives de masse (augmentations de masse rapportées à la masse sèche) relevées sont respectivement de 5,4% pour le béton B1 et 6,7% pour le béton B2 (Figure III-43). La valeur obtenue sur le béton B2 présente cependant une dispersion car sur 2 échantillons testés, nous avons trouvé une valeur de 5,7% sur le premier contre 7,4% sur le second.

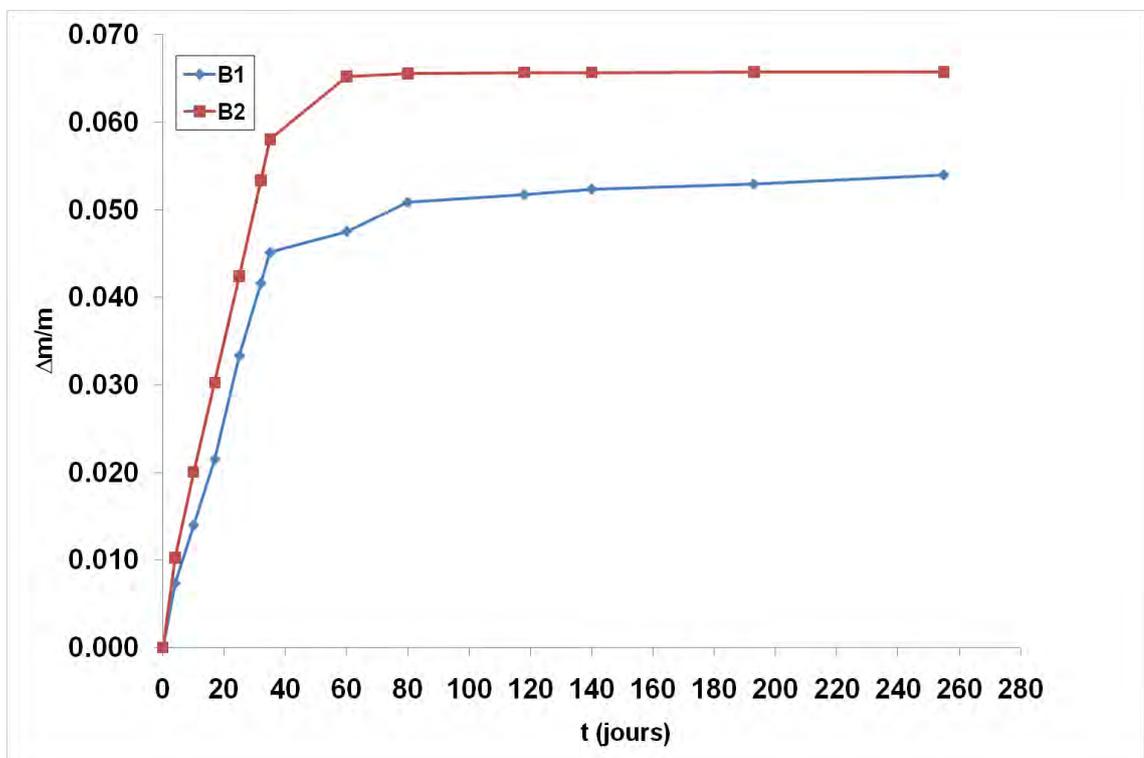


Figure III-43 : Variations relatives de masse des bétons B1 et B2 lors des essais de carbonatation accélérés (échantillons séchés totalement avant le lancement des essais)

Nous allons essayer de retrouver les valeurs obtenues précédemment à travers un bilan de masse (en se ramenant à un volume de 1 m³ de matériau). L'utilisation des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur matériaux carbonatés, données sur les Figure III-52 et Figure III-54 nous fournit la part de la variation de masse attribuable à la sorption de l'eau (Δm_h) (on suppose que l'eau libérée par carbonatation participe aux transferts hydriques et donc comprise dans Δm_h), il nous reste donc à calculer les variations de masse associées aux produits de carbonatation Δm_c . Pour le calcul des variations de masse dues à la formation de carbonates, nous avons utilisé les masses volumiques sèches des matériaux carbonatés enregistrés dans le Tableau III-14. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-13.

Matériau à l'état sain		
	B1	B2
Volume (m ³)	1	1
M _{ini, sec} (kg)	2373	2309
Matériau à l'état carbonaté		
Δm_c (kg)	107	82
Δm_h (kg)	19,67	38,17
$(\Delta m_c + \Delta m_h) / M_{ini, sec}$ (%)	5,3	5,2

Tableau III-13 : Bilan de masse sur les éprouvettes lors des essais de carbonatation accélérés (échantillons totalement secs avant le lancement des essais)

Nous parvenons grâce au bilan de masse à retrouver la variation relative de masse du béton B1. Sur le béton B2, la valeur obtenue est assez proche de celle obtenue sur une des deux éprouvettes testées (5,7%). Le béton B2 étant plus poreux que le béton B1, sa prise de masse est essentiellement attribuée à l'adsorption d'eau.

Nous avons également réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) sur le béton B1 pour caractériser l'état de carbonatation du matériau. Notre objectif à travers la quantification de la teneur en CaCO₃ dans le matériau est de valider le bilan de masse qui sera effectué ultérieurement (III-4) pour remonter à la quantité de C-S-H effectivement carbonatés. Nous estimons que cette dernière peut nous servir plus tard à expliquer l'évolution de la

répartition poreuse dans le but de transposer le modèle de réseau poreux aux matériaux carbonatés.

Pour les analyses ATG, les échantillons sont concassés et broyés à 80 μ m en prenant soin de retirer autant que possible les granulats. En effet, comme ils sont de nature calcaire, leur présence fausse les résultats. Le lancement des essais est effectué immédiatement après le broyage pour éviter que le CO₂ atmosphérique ne vienne contaminer les broyats.

Le premier pic identifié aux alentours de 100°C est celui correspondant à la déshydratation des C-S-H et de l'ettringite ainsi qu'au départ d'eau libre (Figure III-44). Comme il a été évoqué précédemment, les 2 pics observés entre 600°C et 800°C sont associés à la décomposition des carbonates de calcium. Par contre, on ne détecte qu'une amorce de pic aux alentours de 400°C. Ceci montre qu'il ne subsiste quasiment plus de chaux dans le matériau. La teneur massique en CaCO₃ peut être calculée par la relation (III-2). Une valeur de 82% a été obtenue. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle obtenue sur pâte de ciment (55%), ce qui à première vue n'est pas cohérent puisque la pâte de ciment contient plus d'hydrates que le béton. Ceci confirme qu'il subsiste forcément des résidus de granulats dans le broyat testé sur béton.

$$\% CaCO_3 = (\text{troisième perte de masse}) \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad \text{III-1}$$

Avec :

M_{CaCO_3} (kg/mol) : masse molaire du carbonate de calcium (0,100 kg/mol)

M_{CO_2} (kg/mol) : masse molaire du CO₂ (0,44 kg/mol)

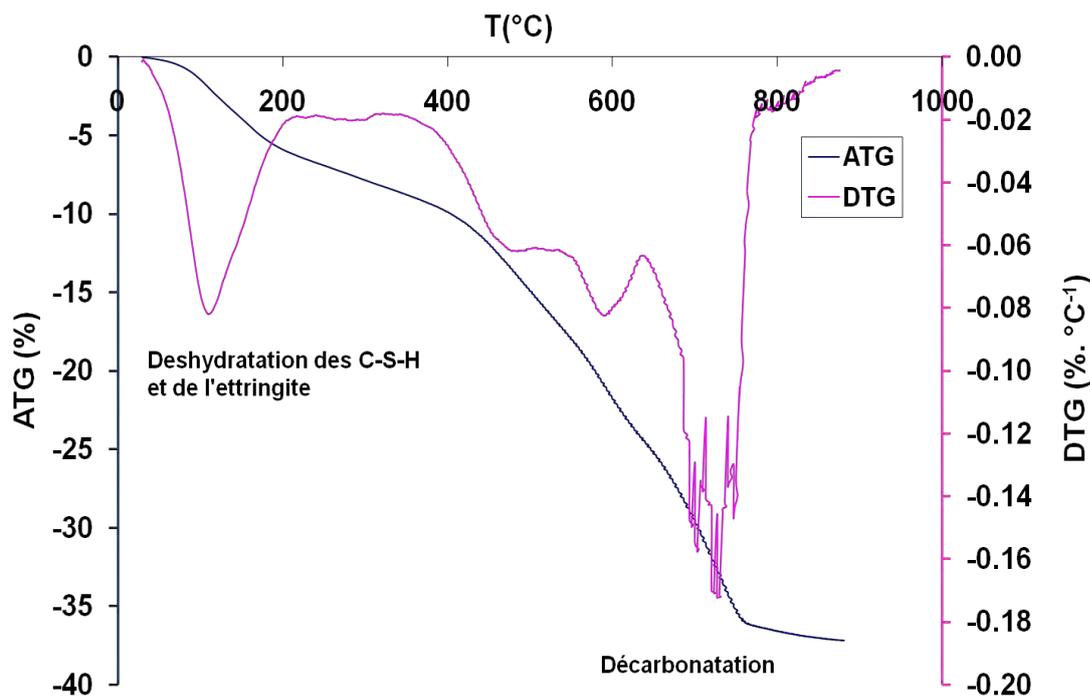


Figure III-44 : Courbes ATG et DTG obtenues sur le béton B1 carbonaté

III.B.3.1.2 Résultats sur pâtes

Les échantillons de pâte se sont fissurés lors du préconditionnement en étuve à 40°C. Ceci a entraîné une carbonatation particulièrement avancée dans les zones fissurées ; ce qui n'est pas le cas dans les zones intactes où la carbonatation reste superficielle comme dans le cas du béton B1. Les essais sont alors relancés mais en prenant soin de préconditionner les éprouvettes au dessiccateur en ajoutant au bout d'une semaine du gel de silice pour un séchage moins drastique qu'en étuve. Malheureusement cette précaution n'a pas été suffisante pour empêcher une nouvelle fissuration due à un retrait de dessiccation important. Afin de limiter les effets du retrait de séchage à l'origine de la fissuration, nous avons réduit la section de nos éprouvettes à 2cm x 2cm. Ensuite, pour éviter que la carbonatation ne soit que superficielle, nous avons voulu comme pour les cas des bétons, sécher suffisamment les échantillons avant le lancement des essais pour favoriser la diffusion du CO₂. Un étuvage jusqu'à 105°C voire à 80°C étant jugé inadéquat, nous nous sommes limités à une température de 40°C (jusqu'à masse constante) même si cela ne nous permet pas d'atteindre un séchage total. Cette méthode nous a permis de carbonater totalement les échantillons au bout de 2 mois sans les fissurer (contrôle au vidéo microscope avec grossissement de x175). Les résultats d'analyse thermogravimétrique obtenus sur pâtes saine et carbonatée sont donnés à la Figure III-45. A la différence du béton, l'absence de granulats est bénéfique à l'analyse. La

consommation totale de la portlandite est manifeste. Ceci est confirmé par les résultats d'analyses de diffractométrie aux rayons X (DRX), ne faisant état que de la présence quasi-exclusive de carbonates de calcium qui sont la vaterite et la calcite (Figure III-46), probablement associés aux 2 pics situés entre 600 et 800°C sur les courbes DTG de la Figure III-45. La teneur en CaCO_3 dans la pâte de ciment carbonatée est d'après la relation (III-2) évaluée à 55%. Cette valeur est nettement plus faible que celle obtenue pour le béton B1 comme il a déjà été mentionné. On note également sur le diffractogramme l'absence des autres phases hydratées ainsi des phases anhydres (C_2S , C_3S) à l'exception du C_4AF qui est beaucoup plus difficile à hydrater.

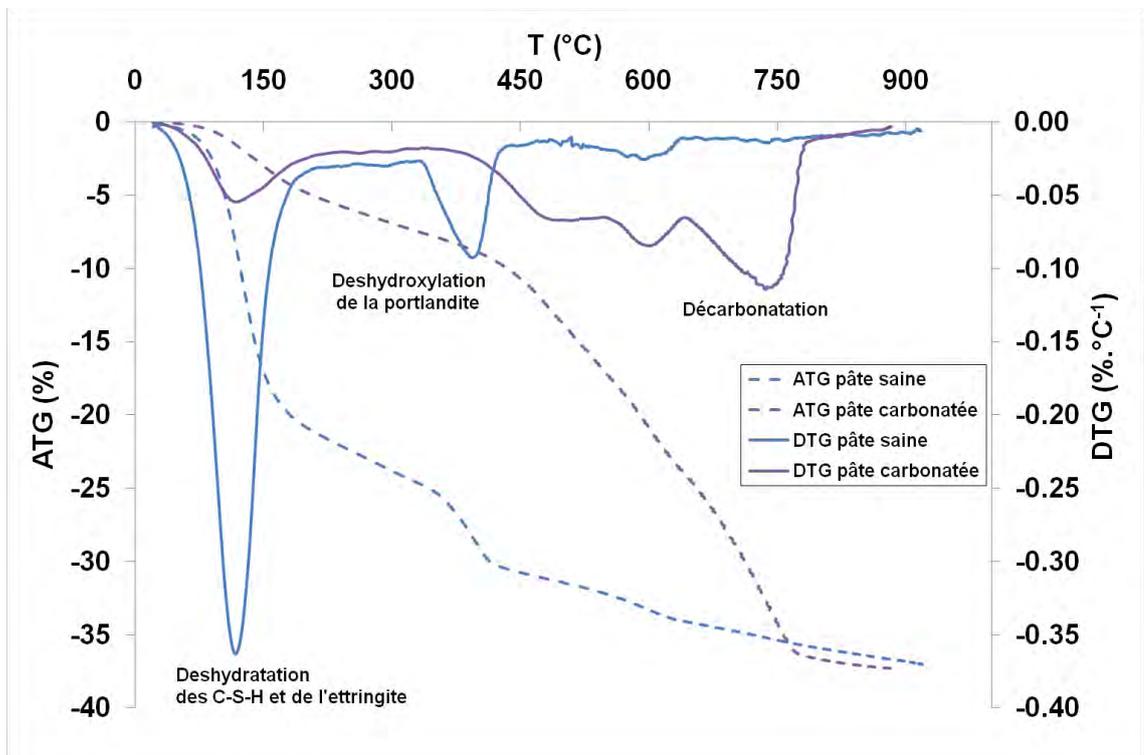


Figure III-45 : Courbes ATG et DTG obtenues sur pâtes de ciment saine et carbonatée

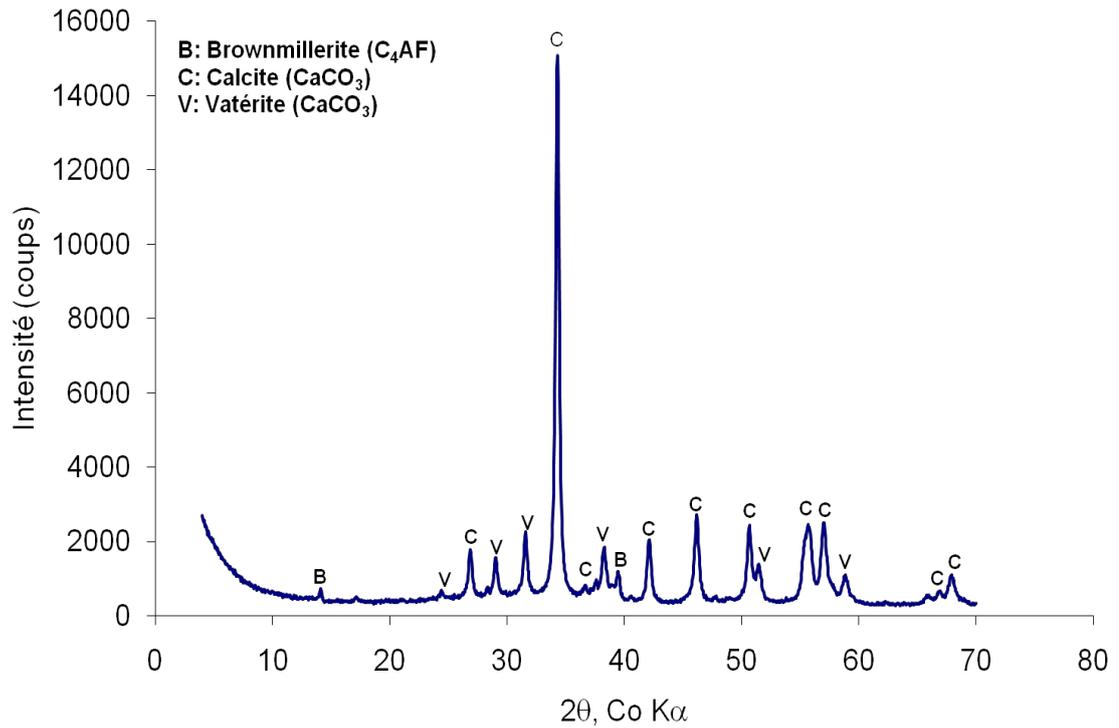


Figure III-46 : Diffractogramme de la pâte de ciment carbonatée

Rappelons que ces teneurs en CaCO_3 nous serviront à valider les bilans de masse que nous effectuerons pour la détermination de la quantité de C-S-H carbonatés. Ces bilans de masse seront présentés dans le paragraphe suivant consacré aux évolutions de la microstructure et des propriétés de transfert.

III.B.3.2 Evolutions de la microstructure et des propriétés de transfert

III.B.3.2.1 Porosité accessible et masse volumique apparente

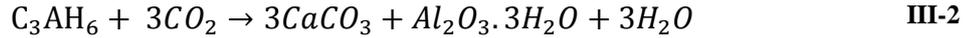
Les valeurs de porosité accessible à l'eau et de masse volumique sèche des matériaux carbonatés sont données dans le Tableau III-14 suivant :

	Porosité (%)		Masse volumique sèche (kg/m ³)	
	Sain	carbonaté	sain	carbonaté
B1	12,1±0,40	6,7±0,04	2373±12	2480±0,01
B2	13,5±0,30	10,8±0,50	2309±8	2410±0,02
Pâte	45±0,10	30±0,70	1451±1	1847±0,00

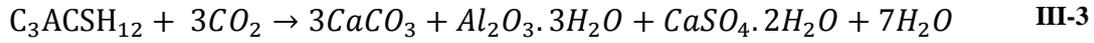
Tableau III-14 : Evolutions de la porosité accessible à l'eau et de la masse volumique sèche des échantillons à l'issue de la carbonatation

Sur la base de ces mesures, nous proposons d'évaluer la quantité de C-S-H effectivement carbonatés. En effet, notre modèle de réseau poreux reposant sur une distribution idéalisée de taille des pores (cf. Chapitre Modélisation), cette dernière peut constituer une donnée indispensable pour expliquer l'évolution du mode poreux associé aux C-S-H après la carbonatation. Pour ce faire, nous allons tout simplement écrire que les variations théoriques et réelles de masse dues aux produits de carbonatation, sont égales. Les variations théoriques de masse sont évaluées à partir des teneurs en hydrates du matériau (cf. Tableau III-5). Nous considérons dans notre approche, la carbonatation de toutes les phases hydratées, y compris les aluminates, mais avec un taux de carbonatation partiel des CSH. L'inconnue du problème est alors ce taux de C-S-H carbonatés, le nombre de moles de CSH carbonatés sera désigné par n^c_{C-S-H} . Pour valider notre démarche, il faudrait aussi comparer la variation théorique de volume calculée à partir de n^c_{C-S-H} à la différence de porosité avant et après carbonatation. Cependant, deux inconnues supplémentaires interviennent dans ce bilan volumique, les volumes molaires des gels de silice et d'alumine libérés respectivement lors de la carbonatation des C-S-H et des aluminates. Nous pourrions par contre comparer la teneur massique théorique en CaCO₃ formés avec la teneur réelle donnée par les résultats d'ATG.

D'après les équations-bilan de la carbonatation de la portlandite et des C-S-H (cf. Synthèse bibliographique), une mole de Ca(OH)₂ fournit une mole de CaCO₃ tandis qu'une mole de C-S-H fournit 1,7 moles de CaCO₃ ainsi qu'une mole de gel de silice. D'après Goñi et Guerrero [Goñi et Guerrero, 2003], la carbonatation d'une mole de C₃AH₆ fournit 3 moles de CaCO₃ ainsi qu'une mole de gel d'alumine (III-2).



En s'inspirant de cette équation-bilan (III-2), nous écrivons que la réaction de carbonatation des AFm s'écrit (III-3):



La formation de gypse à l'issue de la réaction ayant également été rapporté par Thiery [Thiery, 2005]

L'eau formée à l'issue des réactions de carbonatation n'est évidemment pas prise en compte. Le bilan de masse pour $1m^3$ de matériau est donné par la relation (III-4)

$$m_{CaCO_3} + m_{C-S-H \text{ restants}} + m_{gel \text{ silice}} + m_{gel \text{ alumine}} + m_{gypse} - (m_{Ca(OH)_2} + m_{C-S-H} + m_{Hexa} + m_{AFm}) = \rho_{s,carbo} - \rho_s \quad \text{III-4}$$

Dans laquelle :

m_{CaCO_3} (kg) : masse de calcite formée

$m_{C-S-H \text{ restants}}$ (kg) : masse de C-S-H non carbonatés

$m_{gel \text{ silice}}$ (kg) : masse de gel de silice libérée

$m_{gel \text{ alumine}}$ (kg) : masse de gel d'alumine libérée

$m_{Ca(OH)_2}$ (kg) : masse de portlandite dans le matériau

m_{C-S-H} (kg) : masse de C-S-H dans le matériau

m_{Hexa} (kg) : masse de C_3AH_6 dans le matériau

m_{AFm} (kg) : masse de AFm dans le matériau

$\rho_{s,carbo}$ (kg/m^3) : masse volumique sèche du matériau carbonaté

ρ_s (kg/m^3) : masse volumique sèche du matériau sain

En faisant intervenir le nombre de moles de C-S-H carbonatés n_{C-S-H}^c dans l'équation (III-4), et compte tenu des équations-bilan de la carbonatation des phases hydratées :

$$\begin{aligned}
 & (n_{Ca(OH)_2} + 1.7 \times n_{C-S-H}^c + 3(n_{Hexa} + n_{AFm})) \times M_{CaCO_3} + n_{C-S-H}^c \times M_{gel\ silice} & \text{III-5} \\
 & + (n_{Hexa} + n_{AFm}) \times M_{gel\ alumine} + n_{AFm} \times M_{gypse} + (m_{C-S-H} \\
 & - n_{C-S-H}^c \times M_{C-S-H}) - (m_{Ca(OH)_2} + m_{C-S-H} + m_{Hexa} + m_{AFm}) \\
 & = \rho_{s,carbo} - \rho_s
 \end{aligned}$$

Dans laquelle :

$n_{Ca(OH)_2}$ (mol) : nombre de moles de portlandite

n_{Hexa} (mol) : nombre de moles de C_3AH_6

n_{AFm} (mol) : nombre de moles de AFm

M_{CaCO_3} (kg/mol) : masse molaire de la calcite (0,1 kg/mol)

$M_{gel\ silice}$ (kg/mol) : masse molaire du gel de silice (0,104 kg/mol)

$M_{gel\ alumine}$ (kg/mol) : masse molaire du gel de silice (0,156 kg/mol)

M_{gypse} (kg/mol) : masse molaire du gel de silice (0,172 kg/mol)

M_{C-S-H} (kg/mol) : masse molaire des C-S-H (0,197 kg/mol)

On obtient respectivement $n_{C-S-H}^c = 912$ moles pour le béton B1 et $n_{C-S-H}^c = 3644$ moles pour la pâte de ciment. Dans le cas du béton B1, 84% de la teneur molaire en C-S-H du matériau seraient théoriquement carbonatés. Par le calcul précédent, nous obtenons une masse de calcite formée qui représente à peine 13% de la masse du béton carbonaté contre 82% d'après les résultats de l'ATG. En fait, comme il a été évoqué plus loin, il subsiste dans le broyat de béton analysé des résidus de granulats (nature calcaire). Pour confirmer ceci, il nous suffit de rajouter à la masse de calcite formée, celle des granulats. On aurait alors un pourcentage de 92% corroborant ainsi la présence de granulats dans le broyat et les valeurs trouvées en ATG (82% compte tenu du soin apporté par l'opérateur pour supprimer quelques granulats). Quoi qu'il en soit, nous avons pu montrer qu'il restait peu de C-S-H dans le matériau. Pour le cas de la pâte de ciment, nous obtenons une quantité molaire de C-S-H carbonatés supérieure à la quantité molaire initiale dans le matériau qui est de 3396 moles. Ceci peut s'expliquer par une carbonatation des phases anhydres ou tout simplement par un degré d'hydratation réel de la pâte de ciment un peu plus élevé que celui prévu par le modèle de Waller [Waller, 1999]. En effet, en passant d'un degré d'hydratation de 0,8 à 0,85 (ce qui réduit légèrement la porosité théorique de 45% à 43%), nous nous retrouvons avec une teneur

initiale en C-S-H de 3608 moles par m^3 de pâte et une valeur de $n_{C-S-H}^c = 3553$ moles, soit un taux de 98%. Par le calcul, nous obtenons une masse de calcite formée qui représente 61% de celle de la pâte carbonatée. La valeur estimée d'après les résultats d'ATG est de 55%, ce qui est assez proche de la valeur théorique. On peut donc en déduire que quasiment tous les C-S-H sont carbonatés dans la pâte de ciment avec les conditions d'essais choisies. Cette constatation est compatible avec les observations rapportées dans [Hyvert et *al.*, 2010].

III.B.3.2.2 Porosimétrie au mercure

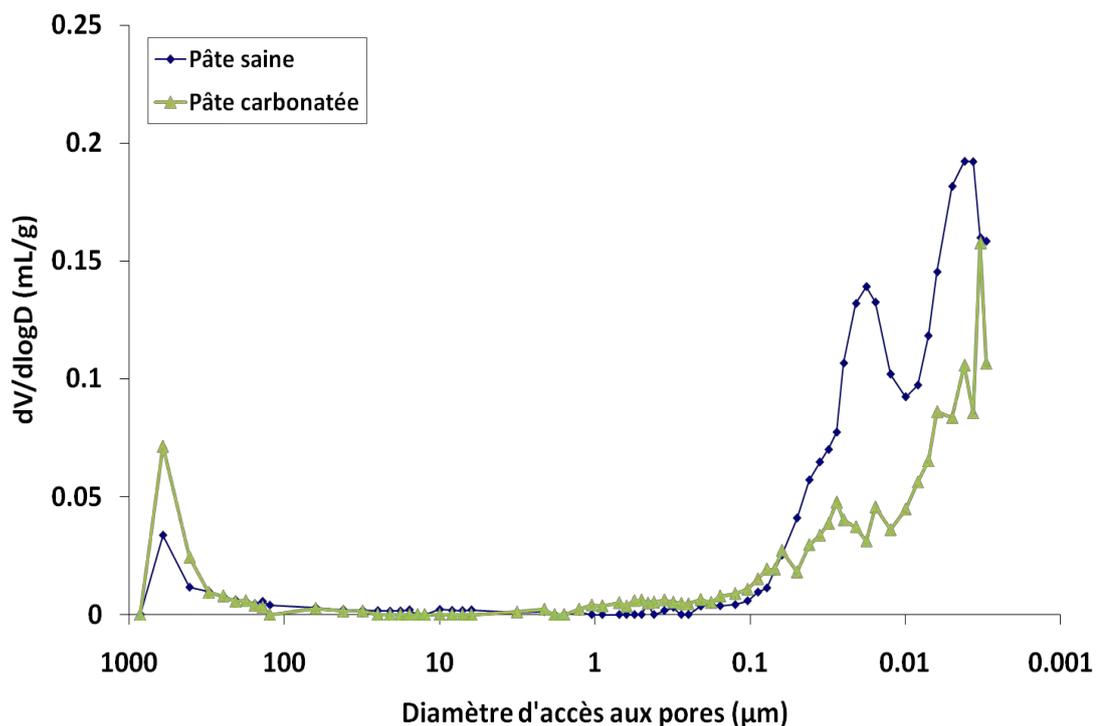


Figure III-47 : Comparaisons entre les distributions de taille des pores sur pâte saine et pâte carbonatée (résultats CEA Marcoule)

Les évolutions de la distribution de taille des pores de la pâte à l'issue de la carbonatation, d'après les essais de porosimétrie au mercure, sont données sur la Figure III-47. Comme pour le cas de la lixiviation, nous avons normé le volume de mercure injecté dans la pâte carbonatée par rapport à la masse sèche de la pâte saine pour une analyse plus objective des résultats.

Concernant le mode poreux des C-S-H, il apparaît clairement sur la Figure III-47 qu'il est presque réduit de moitié après la carbonatation. Or, nous avons montré d'une part à travers les bilans de masse précédents que les C-S-H sont pratiquement tous carbonatés et nous avons mis en évidence d'autre part sur nos essais de lixiviation que la décalcification des C-S-H ne

modifiait pas le volume global des petits pores même si la porosité devient plus fine. Cette réduction de mode serait du en fait au gel de silice libéré après la carbonatation des C-S-H soit faiblement poreux. Ceci reste toutefois à vérifier.

Nous avons évoqué dans le paragraphe précédent consacré à la lixiviation que les C-S-H décalcifiés sont sujets à du retrait. Pour Chen et *al.*, [Chen et *al.*, 2006] le retrait de carbonatation est un cas particulier du retrait de décalcification même si d'autres causes possibles ont été évoquées dans la synthèse bibliographique. Selon eux, c'est surtout la polymérisation des chaînes silicates après le départ du calcium des C-S-H « haute densité » qui est à l'origine du retrait de carbonatation. Les C-S-H « faible densité » sont peu concernés car confinés par la couche de calcite formée. Chen et *al.*, précisent que la formation de gel de silice ne se produit que lorsque le niveau de décalcification des C-S-H atteint un stade avancé ($\text{Ca/Si} = 0,66$). Si le retrait de carbonatation n'est effectivement associé qu'à la polymérisation des chaînes silicates, la surface spécifique du matériau devrait augmenter en raison du rapprochement des feuillettes de C-S-H. Or, nous verrons plus loin que ce n'est pas le cas après la carbonatation (Tableau III-15). Ce constat peut être expliqué par la décomposition des feuillettes de CaO et par une porosité probablement faible du gel de silice à l'origine de la diminution du volume poreux des C-S-H.

Le retrait de carbonatation engendré par la polymérisation du gel de silice serait donc à l'origine d'une microfissuration dans le matériau, à laquelle peut être assimilée la macroporosité située entre 50 et 500 nm même si son volume reste relativement faible. La formation de cette macroporosité a d'ailleurs été déjà mentionné dans la synthèse bibliographique. D'après la Figure III-47, elle est plus ou moins bien connectée avec les petits modes poreux identifiés entre 5 et 30 nm, représentant les vestiges de la porosité capillaire initialement présente mais affectée par la précipitation des carbonates. Il aurait été bien sûr intéressant de faire des analyses plus poussées pour vérifier la formation du gel de silice et la caractériser, ceci n'ayant pu être effectué faute de temps. Les caractéristiques de structure poreuse de la pâte carbonatée d'après ces essais de porosimétrie mercure, sont enregistrées dans le Tableau III-15. A titre de comparaison, nous donnons également les valeurs obtenues sur pâte saine.

		Pâte saine	Pâte carbonatée
Surface spécifique totale (m ² /g)		78,37	30,60
Rayon moyen des pores (nm)		5,50	7,50
Porosité totale (%)	Mercure	27	15
	Eau	45	30

Tableau III-15 : Comparaison entre les caractéristiques de la structure poreuse de la pâte saine et de la pâte carbonatée d'après les essais de porosimétrie au mercure

D'après les valeurs du Tableau III-15, la différence entre les porosités accessibles à l'eau de la pâte saine et de la pâte carbonatée (15%) est assez proche de celle entre les porosités mesurées au mercure (12%). Ceci montre que la chute de porosité globale affecte essentiellement les pores capillaires. En revanche, la surface spécifique mesurée est quasiment réduite de moitié sur pâte carbonatée pour les raisons mentionnées précédemment. Houst [Houst, 1996] a réalisé des mesures de surface spécifique sur une pâte de ciment CEMI carbonatée (E/C=0,5) par la méthode BET en utilisant la vapeur d'eau comme adsorbat. L'auteur observe une diminution significative de la surface spécifique qui passe de 134 à 60 m²/g, corroborant les résultats obtenus précédemment.

Nous donnons également les résultats de porosimétrie au mercure sur le béton B1 carbonaté (Figure III-48).

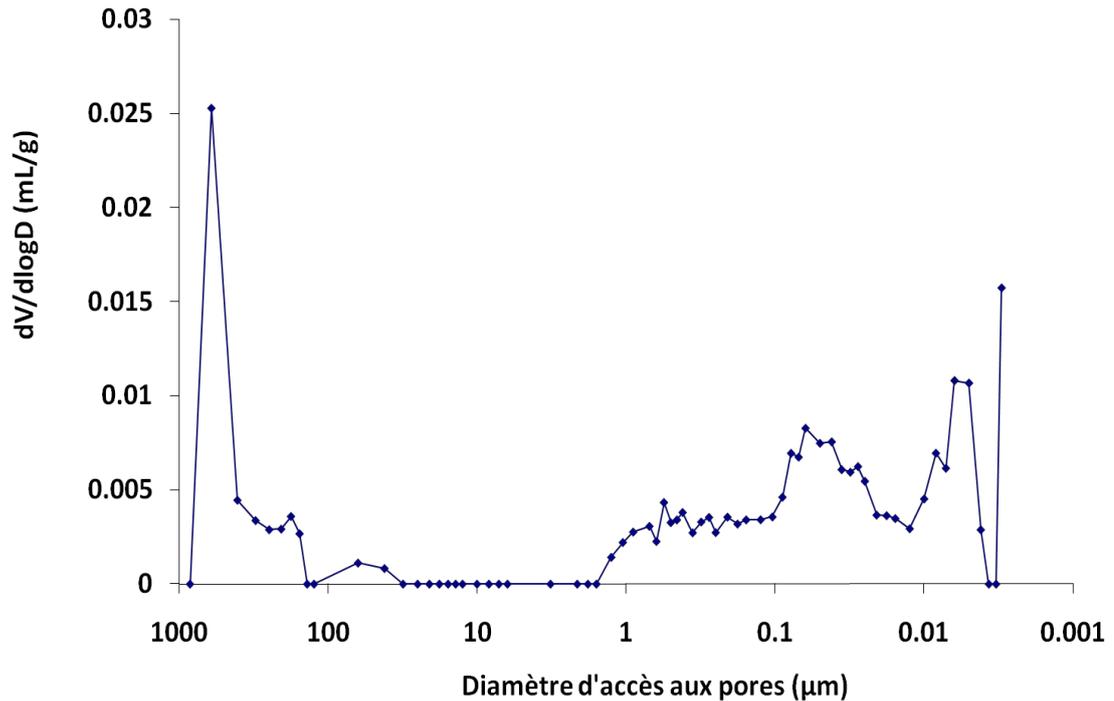


Figure III-48 : Distributions de taille des pores sur le béton B1 carbonaté (résultats CEA Marcoule)

Même si une confrontation directe avec la courbe porosimétrique du béton sain (Figure III-1) n'est pas possible en raison d'appareillages différents, il apparaît clairement sur la Figure III-48 que le volume poreux situé entre 50 et 500 nm occupe désormais une fraction importante de la porosité totale. Ce dernier existant déjà sur matériau sain (Figure III-1), il devrait être peu voire pas du tout affecté par la carbonatation puisque l'hygrométrie de l'enceinte de carbonatation (65%) ne permet pas de le saturer. Il est fort probable qu'une macroporosité supplémentaire due au retrait de carbonatation, ait été formée, expliquant sa forte connectivité vis-à-vis du mode poreux centré aux alentours de 30 nm sur le béton sain (Figure III-1). Notons que ce mode poreux est probablement le vestige de celui existant initialement sur matériau sain et centré autour de la même valeur (30 nm).

III.B.3.2.3 Perméabilité à l'éthanol

Les valeurs de perméabilité à l'éthanol sur les bétons totalement carbonatés sont données ci-après :

	Perméabilité à l'éthanol ($\times 10^{-18} \text{m}^2$)	
	sain	Carbonaté
B1	5,10±1,00	3,90±0,60
B2	13,00±0,70	79,00±20,00

Tableau III-16 : Evolution des perméabilités à l'éthanol à l'issue de la carbonatation

La perméabilité à l'éthanol du béton B1 à l'état carbonaté est très proche de celle obtenue à l'état sain malgré la diminution de la porosité. Dans le cas du béton B2, la différence est plus marquée avec une perméabilité qui devient plus importante lorsque le matériau se carbonate. Ceci ne fait que confirmer la formation d'une macroporosité supplémentaire qui conditionne en partie la perméabilité du matériau carbonaté, en plus celle déjà existante (en particulier sur les bétons). Cette macroporosité supplémentaire serait rappelons le, due à l'effet de retrait de carbonatation lié au gel de silice libéré suite à la décalcification des C-S-H. Ngala et Page [Ngala et Page, 1997] ainsi qu'Anstice et *al.* [Anstice et *al.*, 2005] ont montré que la présence d'ajouts dans la pâte de ciment accentue la formation du gel de silice après la carbonatation, à cause de la réaction pouzzolanique. Il est donc probable que les effets du retrait de carbonatation soient plus marqués sur le B2 (à base de CEMV) que sur le béton B1 (à base de CEMI) expliquant ainsi les différences entre les évolutions de perméabilités au gaz sur les 2 bétons.

III.B.3.2.4 Perméabilité au gaz

Deux séries d'essais ont été réalisées. La première série a été effectuée sur des éprouvettes totalement carbonatées et la deuxième sur des éprouvettes carbonatées seulement en surface. En effet, nous avons émis une certaine réserve vis-à-vis du mode de carbonatation des matériaux totalement séchés avant le lancement des essais car nous estimions qu'il pouvait conduire à un état de carbonatation moins prononcé que celui relevé sur les éprouvettes ayant subi un séchage partiel. Même si les observations expérimentales (projection de phénolphthaléine, suivis de masse, ATG, DRX) semblent contredire cette hypothèse, il nous a paru tout de même intéressant de comparer les perméabilités mesurées sur des éprouvettes totalement et superficiellement carbonatées.

	Perméabilité au gaz ($\times 10^{-18}$)		
	sain	Carbonaté (dans la masse)	carbonaté (en surface)
B1	4,30±0,60	0,51±0,25	Valeurs négatives
B2	30,00±3,00	73,00±7,00	69,0±17,00

Tableau III-17 : Evolution des perméabilités au gaz à l'issue de la carbonatation

Les valeurs de perméabilité au gaz relevées sur les éprouvettes totalement carbonatées sont très proches de celles mesurées à l'éthanol. Ces résultats confirment une fois de plus le caractère intrinsèque des valeurs obtenues et semblent confirmer que l'état de carbonatation est le même, que la carbonatation soit superficielle ou dans la masse, au moins pour le béton B2. Concernant les perméabilités au gaz sur matériaux carbonatés superficiellement, l'obtention de la perméabilité par la méthode d'extrapolation basée sur la théorie de Klinkenberg conduit à des valeurs négatives pour le CEMI (forte pente en fonction de $1/P$). Il devient alors difficile de conclure sur un état de carbonatation différent entre les deux séries d'essais. En effet, le matériau carbonaté superficiellement devient un matériau multicouche du point de vue de la perméabilité avec des résistances à l'écoulement différentes. Les gradients de pression locaux peuvent alors différer du gradient global, la nature locale des écoulements (non visqueux) pouvant aussi être modifiée entre la surface et le cœur. L'extrapolation via l'approche de Klinkenberg devient alors difficile car elle est par définition associée à une pression moyenne d'essai qui ne reflète pas les phénomènes locaux rencontrés. Les écarts sont certainement moins marqués sur le béton à base de CEMV car la carbonatation semble, dans ce cas, avoir un impact plus important sur l'ouverture du réseau poreux percolant.

III.B.3.2.5 Isothermes de sorption d'eau

Les résultats obtenus montrent une fois de plus une chute de l'isotherme de désorption aux fortes humidités. On estime que le réseau percolant associé, constitué de pores larges, reste sec pour les conditions d'essais de carbonatation et n'est donc pas ou très peu modifié. A ceci, s'ajoute la macroporosité associée à une microfissuration supplémentaire qui serait engendrée par le retrait du gel de silice libéré à l'issue de la carbonatation des C-S-H. Cependant, contrairement au cas des matériaux sains, une évolution notable du degré de

saturation est constatée au niveau des HR comprises entre 76% et 97% correspondant d'après l'équation de Kelvin-Laplace aux pores de rayon compris entre 5nm et 45nm. Dans le cas du béton B1, on obtient à 76% HR un degré de saturation de 0,68 sur matériau sain contre 0,52 sur matériau carbonaté. Pour le même palier d'HR, on passe pour le béton B2 de 0,8 à 0,61 et pour la pâte, de 0,83 à 0,63. Ceci est probablement lié au fait que cette famille de pores est davantage connectée avec la macroporosité, comme il a été déjà mentionné. La réduction de taille des pores (voire le colmatage) à l'issue de la carbonatation affecte essentiellement la porosité capillaire du réseau poreux initial (hormis le réseau percolant). En effet, nous estimons que les ions Ca^{2+} issus de la décalcification des C-S-H ne peuvent pas précipiter dans les pores des C-S-H mais diffusent vers des zones où le CO_2 arrive plus facilement et où la dissolution de la portlandite s'est déjà produite pour former la première calcite dans la porosité capillaire. Un colmatage partiel de la famille de pores concernée explique certainement les faibles évolutions des isothermes de désorption entre les paliers 55% HR et 44% HR (Figure III-52 à Figure III-54). Les isothermes de première adsorption passent plus bas sur les matériaux carbonatés par rapport aux matériaux sains probablement à cause de la macroporosité qui réduit la capillarité. Le drainage aux fortes HR étant favorisé par l'augmentation de la connectivité des pores capillaires au réseau sec, il est normal qu'il y ait moins d'hystérésis entre les isothermes de première désorption et de première adsorption, pour les matériaux carbonatés. Si l'on a effectivement libéré du gel de silice à l'issue de la carbonatation, la présence d'hystérèse témoigne de la forte connectivité des pores du gel de silice vis-à-vis de l'ensemble du réseau, ceci ayant également été observé dans le cas de la lixiviation.

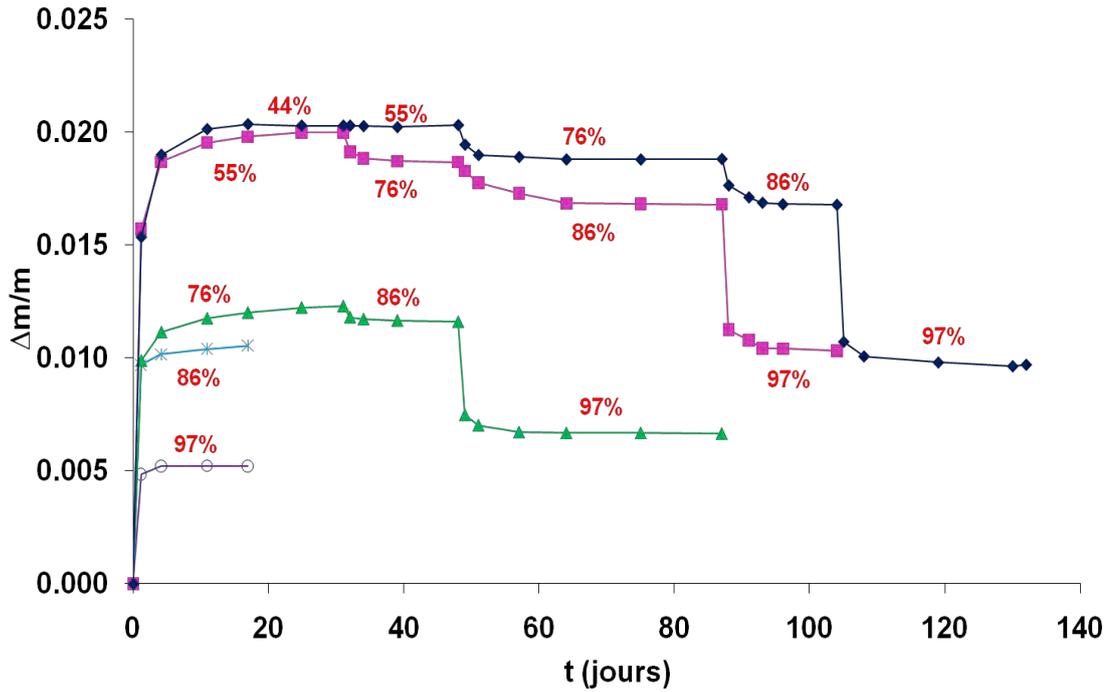


Figure III-49 : Variations relatives de masse du béton B1 carbonaté lors des cycles de séchage-humidification à 20°C

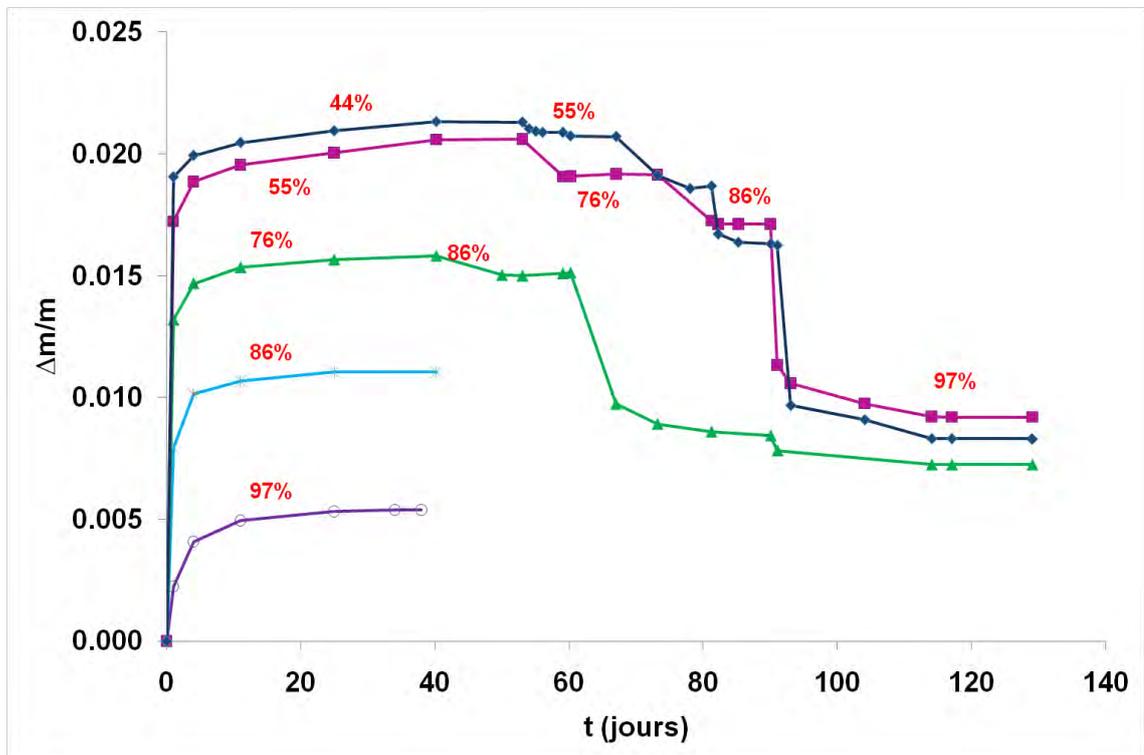
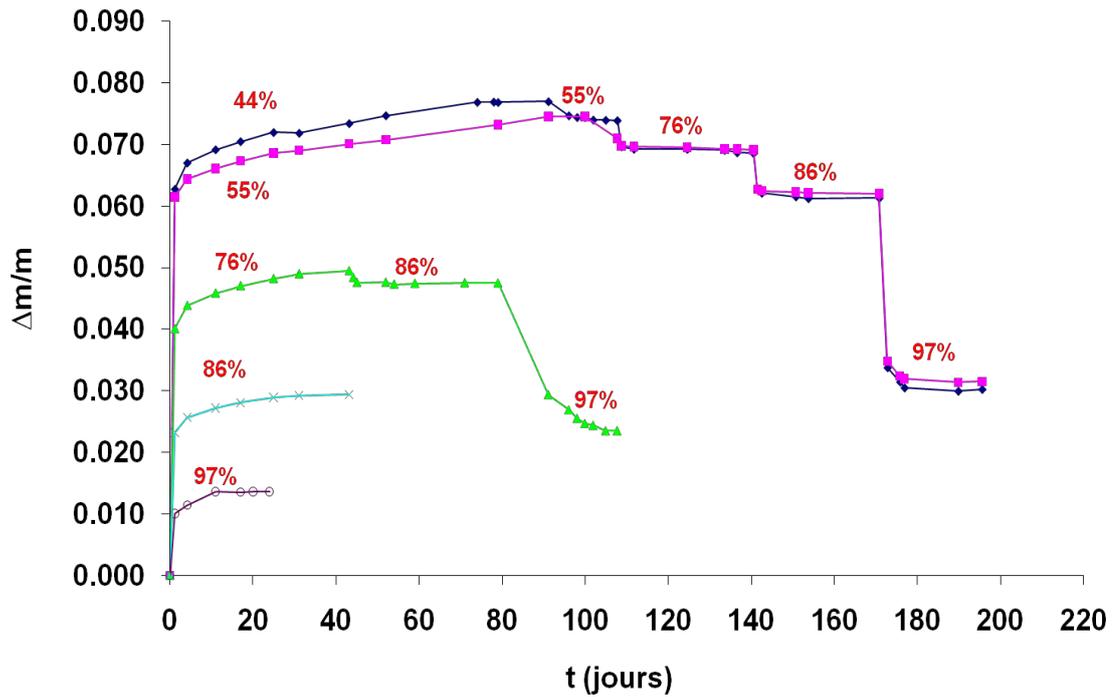


Figure III-50 : Variations relatives de masse du béton B2 carbonaté lors des cycles de séchage-humidification à 20°C



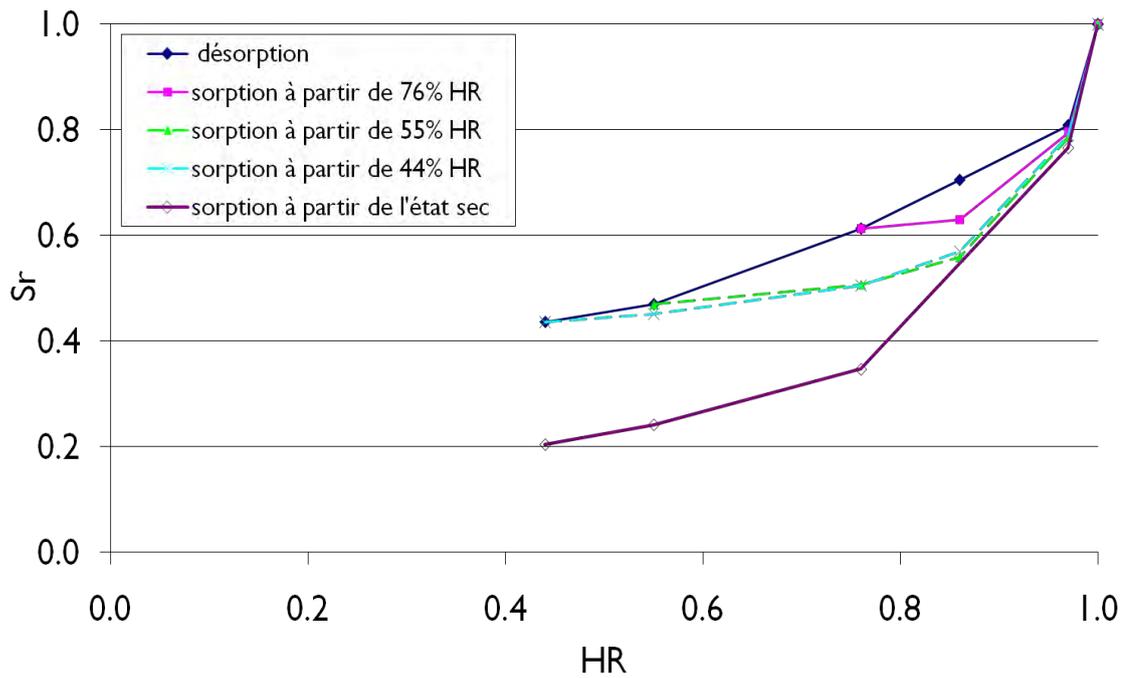


Figure III-53 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B2 carbonaté

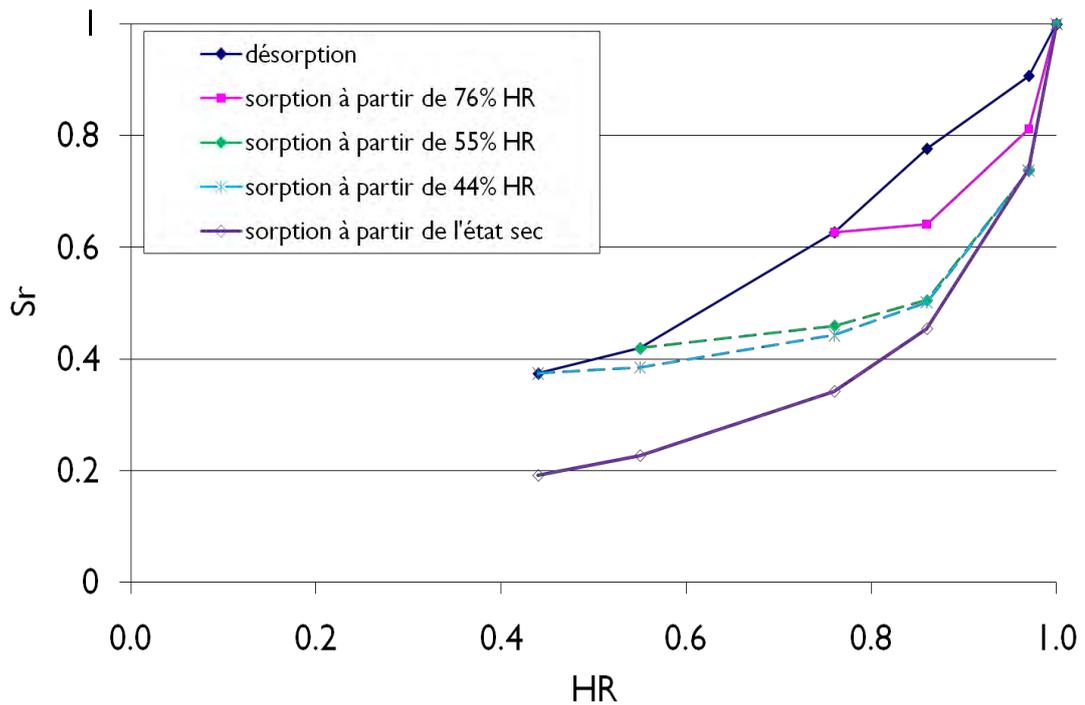


Figure III-54 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C de la pâte de ciment carbonatée

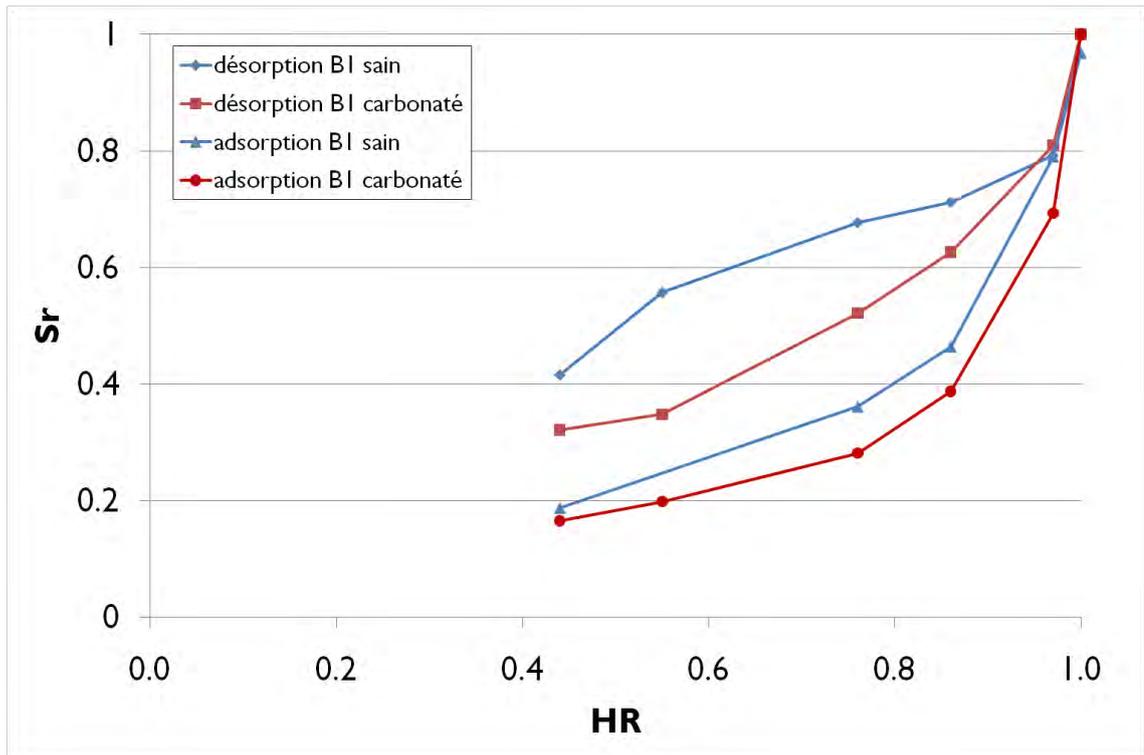


Figure III-55 : Comparaison des isothermes du béton B1 à l'état sain et à l'état carbonaté

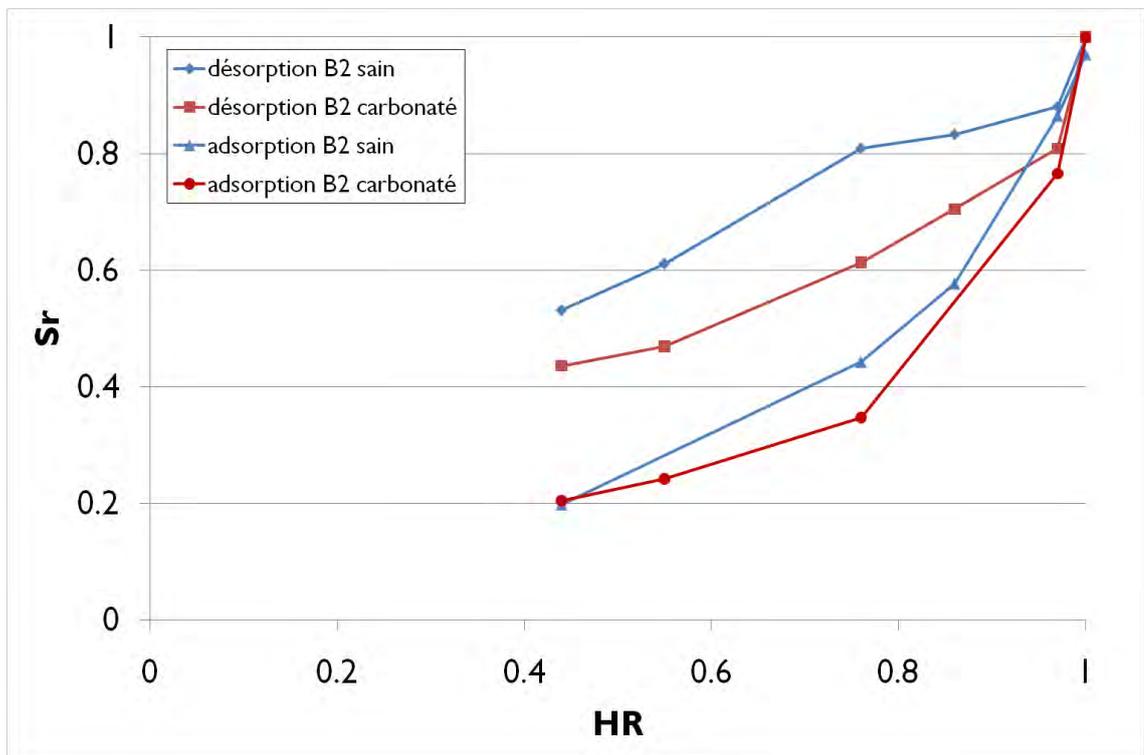


Figure III-56 : Comparaison des isothermes du béton B2 à l'état sain et à l'état carbonaté

Les éléments essentiels qui se dégagent de cette étude et qui nous serviront pour la transposition de notre modèle de réseau poreux au cas des matériaux carbonatés sont :

- Une connectivité accrue au niveau de la porosité capillaire favorisant le drainage du réseau dès les fortes HR. Ceci est lié à la formation d'une macroporosité attribuée au retrait du gel de silice en lien avec la décalcification des C-S-H. Malgré ceci, la chute de porosité globale liée à la formation de carbonates affecte essentiellement la porosité capillaire.
- Une conservation du mode poreux associé aux pores fins. Son volume est cependant modifié puisqu'il est possible que le gel de silice libéré soit peu poreux. Ceci explique probablement la diminution de la surface spécifique en plus de la décomposition des feuilletés de CaO. Néanmoins, les pores fins restent fortement connectés avec l'ensemble du réseau en permettant de le drainer totalement.

III.B.4 Processus de cicatrisation d'une fissure dans les matériaux cimentaires : essais de percolation sur éprouvettes fissurées

Deux objectifs sont fixés pour ces essais. Il s'agit d'une part d'évaluer le potentiel de cicatrisation relativement aux paramètres expérimentaux que sont l'ouverture de fissure, la pression et la composition du fluide percolant (teneur en ions carbonates). L'enjeu consiste d'autre part à caractériser le matériau à l'issue de l'essai en vue d'extraire toutes les données indispensables à la modélisation. Cette caractérisation concerne notamment les phénomènes de dissolution (décalcification) et de précipitation (carbonatation) au voisinage et dans la fissure.

III.B.4.1 Percolation au liquide (solution chargée en carbonates)

III.B.4.1.1 Evaluation du potentiel de cicatrisation en fonction des paramètres expérimentaux

Pour chacun des paramètres expérimentaux, il s'agit de définir le domaine sur lequel la cicatrisation est effectivement possible. Pour ceci, il aurait été judicieux lors des essais de ne faire varier à chaque fois que la valeur du paramètre que l'on souhaite cerner (ouverture de fissure, gradient de pression, composition du fluide). Cela n'a cependant pas été possible en raison du grand nombre d'essais qu'il aurait fallu faire. En effet, pour expérimenter ne serait-ce que 3 ouvertures de fissure, 3 pressions d'injection et 3 teneurs différentes en carbonates dans le fluide percolant, 27 essais peuvent être nécessaires. Au-delà du nombre, c'est surtout la durée nécessaire à la réalisation d'un essai (environ une semaine hors caractérisation des échantillons testés) qui vient compliquer notre tâche étant donné le contenu du programme expérimental prévu dans le cadre de l'étude, en plus du travail de modélisation. Enfin, plusieurs mois d'essais préliminaires nous ont été indispensables avant que le banc de percolation mais surtout le capteur de l'ouverture de fissure ne soient totalement opérationnels.

Des études ont déjà été menées par Edvardsen [Edvardsen, 1999] concernant la cicatrisation de fissures par carbonatation comme il a été évoqué dans la synthèse bibliographique. Le fluide percolant utilisé par l'auteur était de l'eau en équilibre avec la teneur en CO₂ atmosphérique. Sur ses 3 ouvertures de fissure testées (respectivement 100, 200 et 300µm) à différents gradients de pression compris entre 0,625 et 5 bars/m (hauteurs d'écoulement égales à 40 cm), Edvardsen a montré que la cicatrisation était possible, celle-ci, se traduisant par une atténuation du débit (Figure III-57). On peut constater également à

travers ses résultats qu'il existe pour chaque gradient de pression considéré, une ouverture de fissure « seuil » vis-à-vis du colmatage. Il semble que cette ouverture « seuil » soit comprise entre 200 et 300 μm pour les valeurs 0,625 et 1,25 bar/m du gradient de pression. A partir de 2,5 bar/m, la refermeture d'une fissure de 200 μm paraît compromise. En analysant l'eau recueillie au cours de ses essais, Edvardsen détecte toujours la présence d'ions HCO_3^- mais surtout d'ions CO_3^{2-} . Ceci montre que la pression partielle de CO_2 ne constitue pas un facteur limitant vis-à-vis de la cicatrisation. Néanmoins, on peut penser qu'elle contribue à accélérer le processus dans les premiers instants de la percolation lorsque les ions Ca^{2+} sont encore facilement accessibles. On vérifiera ceci à travers nos résultats.

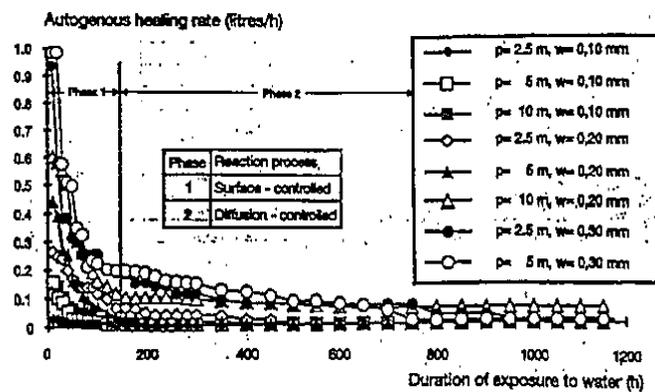


Figure III-57 : Evolution du processus de cicatrisation pour différentes ouvertures de fissure et différents gradients de pression d'après [Edvardsen, 1999]

Pour nos essais, nous ne pouvons imposer au minimum qu'un gradient de pression de 2,5 bar/m en raison de la faible hauteur d'écoulement (différence de pression de 0,1 bar pour une profondeur de fissure de 4 cm). Par conséquent, l'ouverture de fissure « seuil » correspondant à nos conditions expérimentales ne devrait pas excéder 200 μm . La difficulté dans la maîtrise de la propagation et de l'ouverture de fissure nous a empêché d'atteindre exactement les ouvertures visées, toutefois, la gamme d'ouverture de fissure mise en jeu dans nos essais est parfaitement connue et varie de 15 à 240 μm , ce qui nous paraît satisfaisant pour l'étude, compte tenu des résultats obtenus antérieurement par Edvardsen.

Les essais ont été réalisés sur 2 pâtes de ciment et 3 bétons (B1). Pour chaque essai, les valeurs de pression d'injection (P_{essai}), d'ouvertures de fissure en essai ($w_{\text{réelle}}$ mesurée directement et $w_{\text{calculée}}$ estimée via la relation (I-103) et de débit initial (q_0) sont présentés dans le Tableau ci-après :

	Référence éprouvette	Pessai (bar)	W réelle (μm)	q ₀ (g/min)	W calculée (μm)
Pâte	P-1	1,00	-	0,78	15,00
	P-2	0,10	-	50,32	135,00
Béton	B1-1	0,10	(82,00)	65,00	147,00
	B1-2	0,20	100,00	56,00	111,00
	B1-3	0,10	240,00	283,00	240,00

Tableau III-18 : Pression d'essai, ouverture de fissure et débit initial mis en jeu lors des essais de percolation au liquide

L'ouverture de fissure n'a pu être mesurée sur les éprouvettes de pâte en raison d'un problème survenu sur le capteur de déplacement. C'est la raison pour laquelle nous avons fait une estimation à partir de la relation (I-103). Notre approche est validée par le fait que sur les éprouvettes de béton, les ouvertures de fissure calculées via la relation sont à la dizaine de μm près, similaires à celles mesurées directement à l'exception de l'éprouvette B1-1 à cause d'une plastification des tiges du capteur. Trois pressions d'injection ont été mises en jeu : 0,1-0,2 et 1 bar, correspondant respectivement à des gradients de pression de 2,5, 5 et 25 bar/m. Du fait du faible nombre d'essais à mener, nous avons décidé de choisir un critère sur les débits initiaux plutôt que sur les pressions d'injection. Nous souhaitons imposer lors de ces essais, un débit de départ constant de l'ordre de 10 g/min. D'une part, un débit initial constant nous permet de mieux apprécier l'influence des paramètres expérimentaux sur l'évolution du processus de cicatrisation et d'autre part cette valeur permet d'effectuer une acquisition continue des débits en cours d'essai. En effet, si ces derniers sont trop importants, nous nous retrouvons dans l'obligation d'interrompre l'acquisition pendant la nuit pour éviter d'endommager la balance de pesée. En dépit des faibles pressions exercées, les débits initiaux sont à l'exception d'un essai, supérieurs à la valeur escomptée (Tableau III-18). Au cours de ces essais, le débit a été suivi jusqu'à ce qu'il se stabilise sur une durée minimale de 24 heures. Les courbes d'évolution du débit en fonction du temps sont données ci-après :

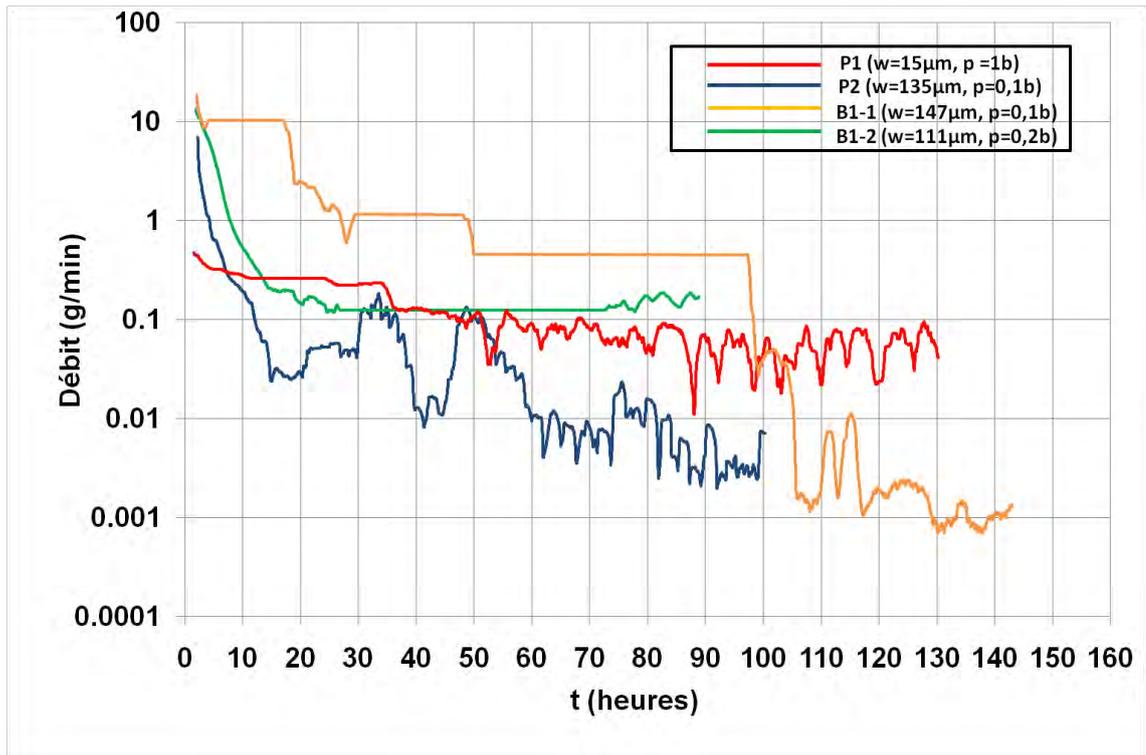


Figure III-58 : Evolution du débit sur les éprouvettes P1,P2, B1-1 et B1-2

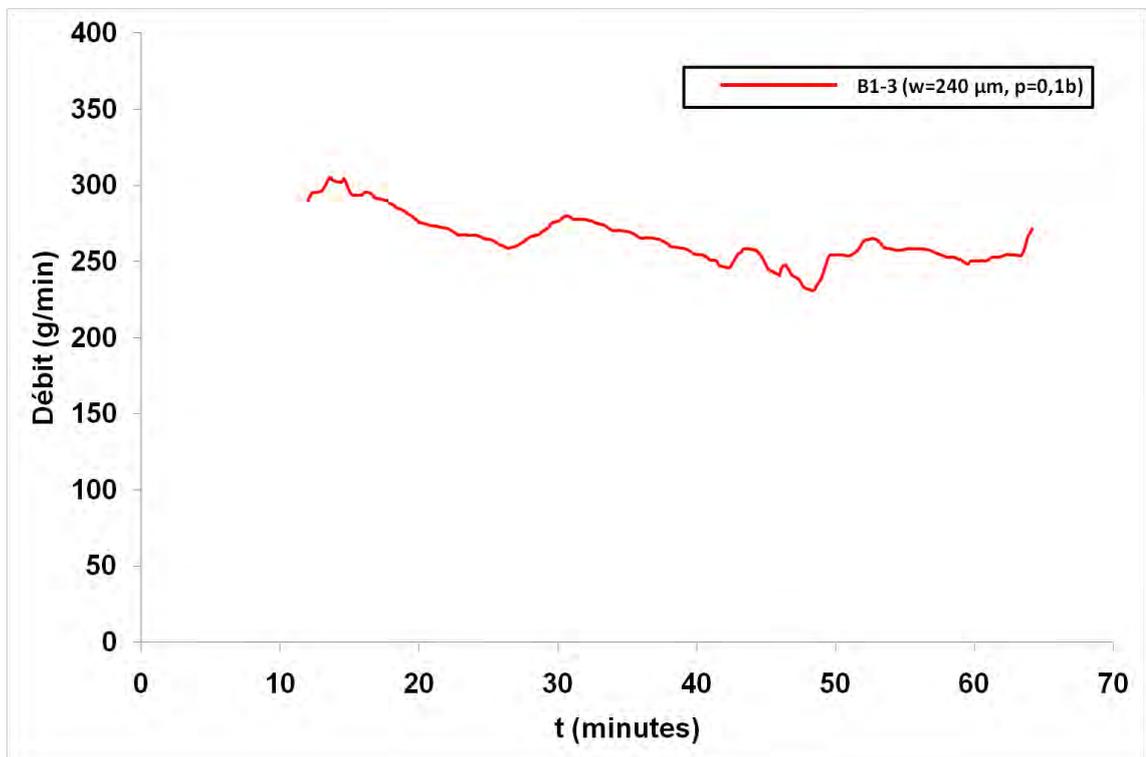


Figure III-59 : Evolution du débit sur l'éprouvette B1-3

Le débit mesuré en cours d'essai est exclusivement associable à la fissure, le reste de l'éprouvette étant considéré comme imperméable. Cette hypothèse est validée à la fois par les faibles valeurs des pressions d'essai, qui conduisent à des temps d'établissement du régime permanent très important dans la partie saine de l'échantillon, ainsi que par la nature du fluide percolant qui favorise le colmatage en surface des éprouvettes. Ceci est d'ailleurs mis en évidence sur la Figure III-60 où l'on voit nettement la différence de contraste entre les surfaces de 2 éprouvettes fissurées, l'une soumise à des essais de percolation contrairement à l'autre.

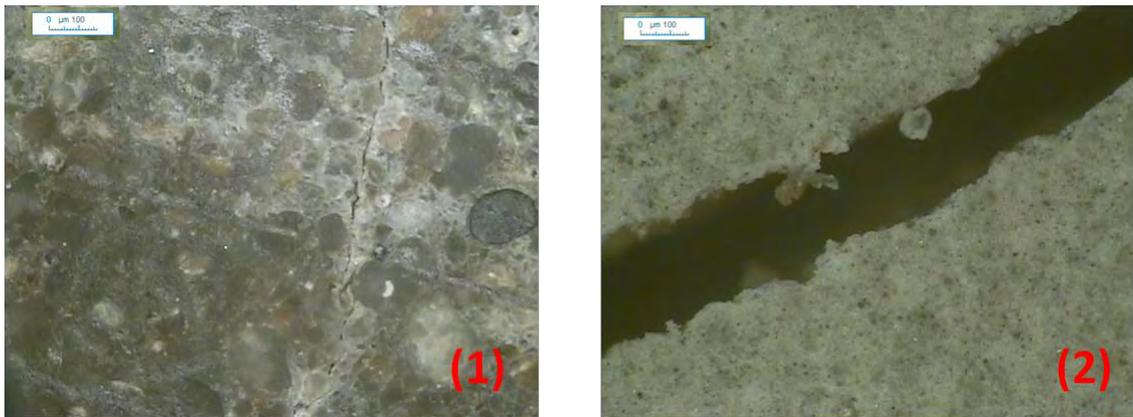


Figure III-60 : Mise en évidence du contraste entre les surfaces de 2 éprouvettes fissurées : (1) non soumise à un essai de percolation - (2) soumise à un essai de percolation (Grossissement x175)

Les valeurs de débit présentées sur la Figure III-58 sont moyennées sur 20 points pour une meilleure lisibilité des courbes (la fréquence des acquisitions initialement de une par minute créant un bruit important avec le système de mesure choisi). Des évolutions importantes sont observées au niveau des cinétiques avec une tendance générale à l'atténuation. Ceci met en évidence des modifications physico-chimiques dans la fissure, liées au mouvement des grains et/ou déséquilibres chimiques locaux, notamment la précipitation de carbonates de calcium qui sera caractérisée plus loin.

Pour une ouverture de fissure de 100 μm et un gradient de 2,5 bars/m, on peut observer sur la (Figure III-57) qu'une durée d'une cinquantaine d'heures de percolation aura été nécessaire pour que le débit initial diminue de 50%. Or dans le cas de la pâte P2 présentant une ouverture de fissure pourtant supérieure (135 μm) et soumise au même gradient de pression, l'atténuation du débit initial est de plus de 99% pour la même durée. Ceci montre l'influence de la teneur en calcium du matériau sur l'accélération du processus de cicatrisation dans sa phase initiale comme il a été relaté en amont. Les plus fortes atténuations du débit sont observées sur le béton B1-1 et la pâte P2 pour lesquels le gradient de pression exercé est

le plus faible (2,5 bars/m). Ces résultats illustrent le fait que le gradient de pression constitue un facteur limitant vis-à-vis du colmatage de la fissure. En effet, bien qu'ayant la plus petite ouverture de fissure (15 μm), il subsiste toujours un débit faible sur l'éprouvette P1 après 130h de percolation, le gradient de pression étant de 25 bars/m. Le constat est le même pour le béton B1-2 soumis à un gradient de pression de 5 bars/m alors que son ouverture de fissure est inférieure à celle des éprouvettes B1-1 et P2. Dans le cas particulier de l'éprouvette B1-3, nous n'avons pu effectuer un suivi de débit au-delà d'une heure de percolation. En effet, à cause d'une ouverture de fissure (240 μm) probablement bien supérieure à la valeur « seuil » de cicatrisation dans les conditions d'essais, le débit a été tellement important que l'accumulateur à membrane s'est complètement vidé au bout d'une heure. D'autre part, nous pouvons constater sur la (Figure III-59) qu'il n'évolue pratiquement pas pendant ce laps de temps.

Connaissant les valeurs de débit en début et en fin d'essai (q_0 et q_1), nous pouvons évaluer l'épaisseur de la couche de calcite formée en surface de fissure par l'intermédiaire de la relation (I-103). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III-19 suivant :

	Référence éprouvette	q_0 (g/min)	q_1 (g/min)	Epaisseur calcite formée (μm)
Pâte	P-1	0,78	0,05	10
	P-2	50,32	0,60	104
Béton	B1-1	65,00	0	90
	B1-2	56,00	0,20	94
	B1-3	283,00	283,00	0

Tableau III-19 : Estimation de l'épaisseur de la couche de calcite formée via les valeurs de débit

Nous avons tenté de vérifier ceci par des observations au vidéomicroscope en choisissant le grossissement maximal (x175). Précisons que lors de ces observations, les éprouvettes sont forcément déconfinées à la différence du moment où elles sont en cellule. Donc si la formation de carbonates n'est pas suffisante au pontage total de la fissure en essai, celle-ci s'ouvre à nouveau au moment du déconfinement. Cette réouverture de fissure ne pouvait avoir lieu lors des essais antérieurs entrepris par [Granger et *al.*, 2007] ou [Alahmad,

2009] qui cicatrisent sur des éprouvettes libres de contraintes contrairement à notre cas. Il a cependant été difficile, voire impossible, de discerner la couche de carbonates formée dans la fissure avec celle tapissant la surface de l'éprouvette comme nous pouvons le voir sur les (Figure III-61 à Figure III-64), même si le colmatage de fissure a pu être mis en évidence sur le béton B1-1. Les ouvertures de fissure obtenues à ce moment et notées w' sont indiquées sur les Figure III-61 à Figure III-64.



Figure III-61 : Image de la fissure sur l'éprouvette P-1 après déconfinement ($w' = 150 \mu\text{m}$)



Figure III-62 : Image de la fissure sur l'éprouvette P-2 après déconfinement ($w' = 250 \mu\text{m}$)

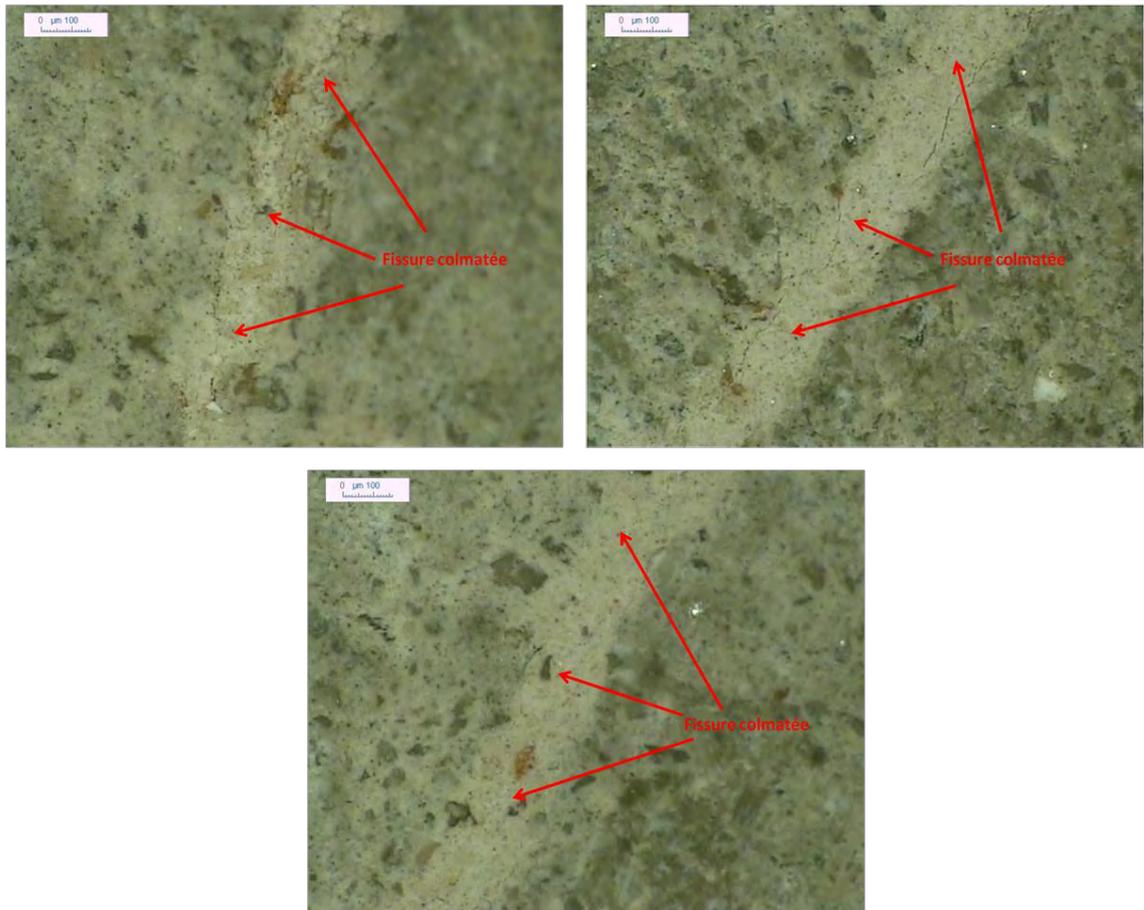


Figure III-63 : Image de la fissure colmatée sur toute sa longueur : éprouvette B1-1 ($w' = 0\mu\text{m}$)



Figure III-64 : Image de la fissure sur l'éprouvette B1-2 ($w' = 150\mu\text{m}$)

Edvardsen [Edvardsen, 1999] avait montré que pour des gradients de pression variant de 0,625 bars/m à 2,5 bars/m, la cicatrisation voire le colmatage d'une fissure était possible pour la gamme d'ouverture de fissure mise en jeu dans notre étude (de 15 à 240 μm).

A partir de nos résultats expérimentaux, nous pouvons conclure que :

- Pour un gradient de pression de 2,5 bars/m, on parvient à ponter quasiment la fissure pour des ouvertures inférieures à 150 μm . D'après la Figure III-57, un potentiel de cicatrisation existe pour une ouverture de 200 μm mais le colmatage semble être compromis. Pour une ouverture de 240 μm , nous avons observé un débit de sortie qui n'évolue pratiquement pas après une heure de percolation, Edvardsen [Edvardsen, 1999] ayant pourtant mis en évidence qu'une telle ouverture de fissure pouvait se cicatrifier pour un gradient de pression plus faible (0,625 bar/m). On peut cependant se poser la question de savoir si la longueur de fissure de 40 cm mise en jeu par l'auteur n'influencerait pas également le processus de cicatrisation de par une tortuosité de fissure peut être plus marquée que celle de nos éprouvettes. En effet, il est possible que cette tortuosité favorise la création de gradients de vitesse dans les écoulements conduisant à des mouvements d'eau différentiels le long de la fissure, engendrant une précipitation par endroits des carbonates de calcium qui peut alors atténuer le débit.
- En doublant la valeur du gradient de pression, on peut constater que pour une ouverture de fissure d'une centaine de μm , le potentiel de cicatrisation est réduit car le débit même s'il s'atténue, est vite stabilisé. Pour un gradient de pression encore plus important (10 fois plus), on a pu montrer qu'il était impossible de refermer une ouverture de fissure de 15 μm malgré la cicatrisation. Ces résultats confirment le fait qu'une vitesse d'écoulement faible près des parois de la fissure contribue à favoriser la précipitation des carbonates de calcium dans celle-ci alors qu'un écoulement rapide va plutôt conduire à une lixiviation de la calcite.
- Enfin, le dernier facteur affectant le potentiel de cicatrisation est la teneur en ions carbonates dans la solution percolante. Rappelons que la solution utilisée lors de nos essais est de l'eau initialement déminéralisée mise en équilibre avec une pression partielle de CO_2 égale à 5% de la pression atmosphérique. Comme l'a rapporté Edvardsen [Edvardsen, 1999], même avec une teneur en CO_2 atmosphérique (0,03%), il subsiste toujours dans le percolat recueilli lors de ses essais des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} . Ceci signifie que notre solution percolante contient une teneur en carbonates plus que suffisante pour assurer la cicatrisation. Cependant, même si la teneur en ions carbonates n'est pas un

facteur limitant vis-à-vis de la cicatrisation, elle contribue à accélérer le processus dans sa phase initiale tant que les ions Ca^{2+} sont disponibles en surface de la fissure. En effet, les atténuations de débit relevées sur la Figure III-57 sont nettement plus faibles que les nôtres surtout dans les premières heures de percolation. Cependant, à partir du moment où les ions Ca^{2+} deviennent moins accessibles, une teneur élevée en ions carbonates ne devrait quasiment avoir aucun effet sur l'évolution du processus de cicatrisation. Nous avons effectué des mesures de pH de la solution percolante avant le début des essais avec des valeurs de l'ordre de 6,5. Or d'après la courbe donnant les fractions molaires des différentes espèces provenant de la dissolution du CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) à l'équilibre en fonction du pH (Figure I-28) c'est l'acide carbonique H_2CO_3 qui prédomine. Ceci signifie que c'est lors de la percolation qu'ils se dissocient en ions CO_3^{2-} en raison du gradient de pH entre la solution interstitielle et la solution percolante. Un matériau disposant d'une réserve importante en portlandite possède donc un potentiel de cicatrisation élevé par rapport à un autre n'en contenant que peu. Nous avons jugé inutile d'évaluer la quantité de carbonates fixée dans la fissure. En effet, dès que le percolât recueilli est exposé au CO_2 atmosphérique (au moment du dosage par exemple), il va se retrouver en déséquilibre vis-à-vis de sa teneur en ions HCO_3^- et CO_3^{2-} . D'autre part, les carbonates de calcium ne précipitent pas seulement dans la fissure mais également sur les faces inférieure et supérieure de l'éprouvette empêchant de connaître la quantité d'ions CO_3^{2-} consommés par la cicatrisation en fissure.

III.B.4.2 Caractérisation du processus de cicatrisation

Comme il a été évoqué auparavant, l'objectif de cette caractérisation est de mettre en évidence les phénomènes mis en jeu dans le processus de cicatrisation à savoir la carbonatation et la décalcification. La caractérisation est basée sur des observations au MEB associées à des analyses EDS. Celles-ci sont complétées par un dosage du percolât recueilli au cours des essais.

III.B.4.2.1 Mise en évidence de la précipitation de la calcite sur les surfaces de fissure

Les premières observations au MEB ont été effectuées sur une des surfaces de fissure appartenant à l'éprouvette P1, plus précisément au niveau d'une zone comprise entre 1 et 2 cm du bas de la tranche prélevée sur l'éprouvette annulaire (Figure III-65).

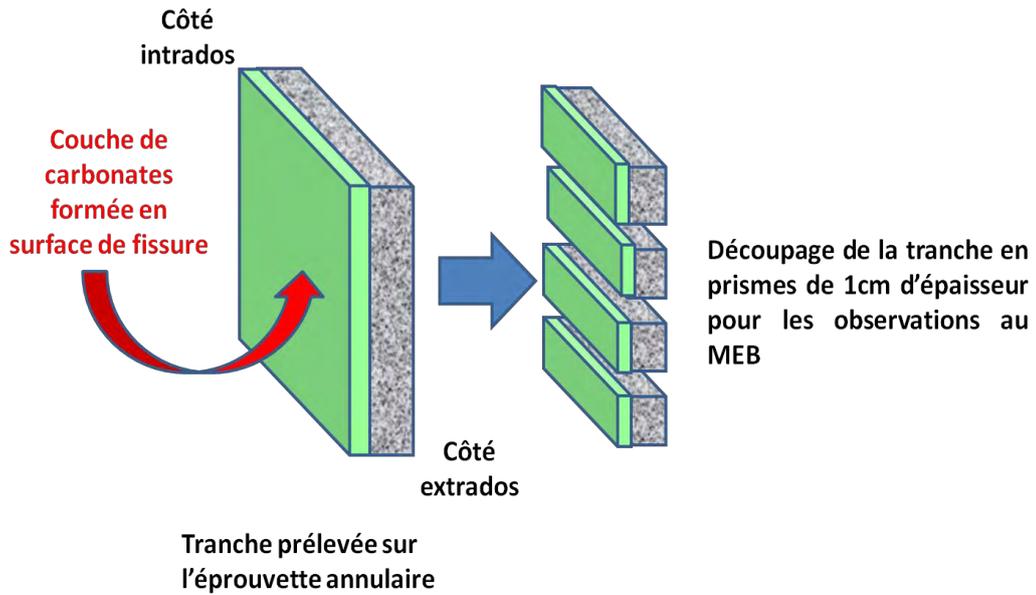
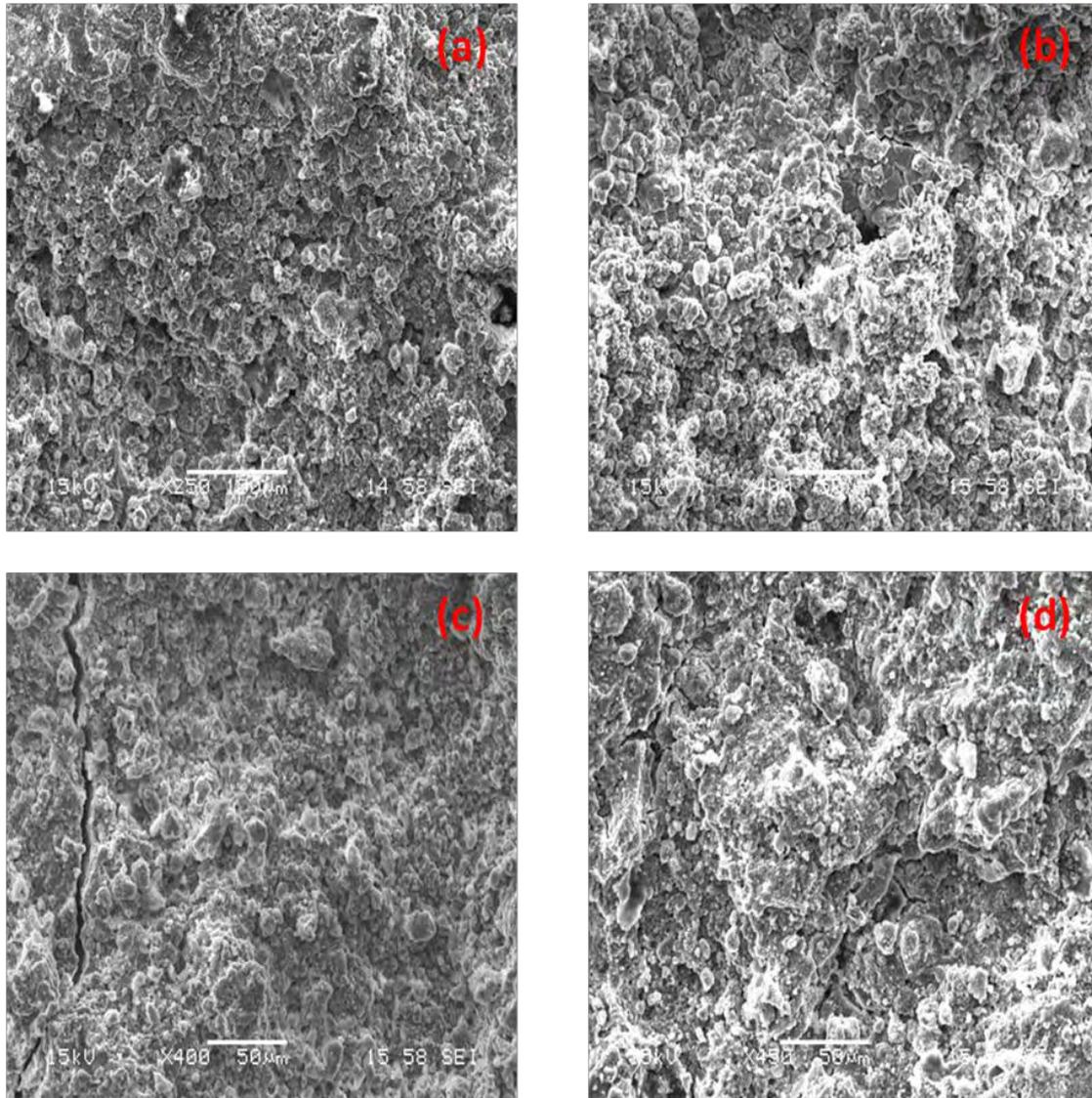


Figure III-65 : Mode de prélèvement des échantillons pour les analyses au MEB

Les images obtenues font état d'un champ de calcite recouvrant pratiquement toute la surface de fissure, allant de l'intrados jusqu'à l'extrados.



**Figure III-66 : Mise en évidence de la présence d'un champ de calcite sur la surface de fissure :
(a) et (b) Côté intrados- (c) et (d) Côté extrados**

Nous avons réalisé une deuxième série d'observation sur la pâte P-2 ainsi que sur le béton B1-1, cette fois dans le sens perpendiculaire à la surface de fissure tapissée de carbonates sur la Figure III-65. Nos objectifs étaient de tenter de quantifier l'épaisseur de la couche de calcite formée et de mettre en évidence l'éventuelle décalcification qui se produit en aval de celle-ci. Ce deuxième point sera abordé par la suite. Une difficulté majeure empêche cependant la détermination de l'épaisseur de la couche de calcite à cause de l'existence d'une certaine pente qu'arbore la surface de fissure (Figure III-67). Seule, la présence des cristaux de carbonates de calcium sur cette dernière a pu être mise en évidence (Figure III-68 et Figure III-69).

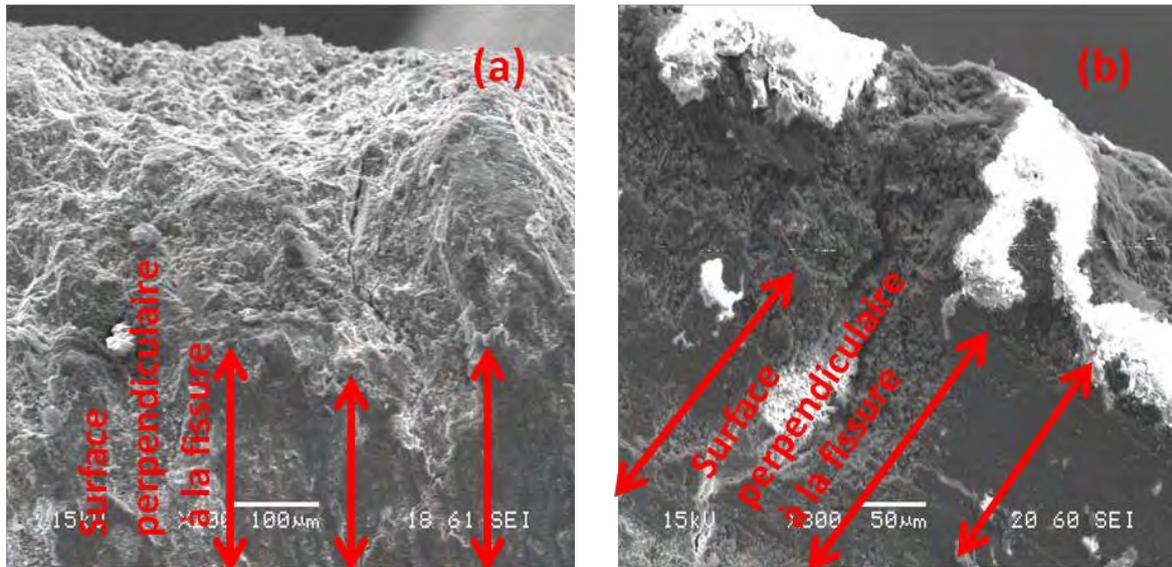


Figure III-67 : Images au MEB montrant l'existence d'une pente au niveau de la surface de fissure : (a) sur pâte de ciment - (b) sur béton

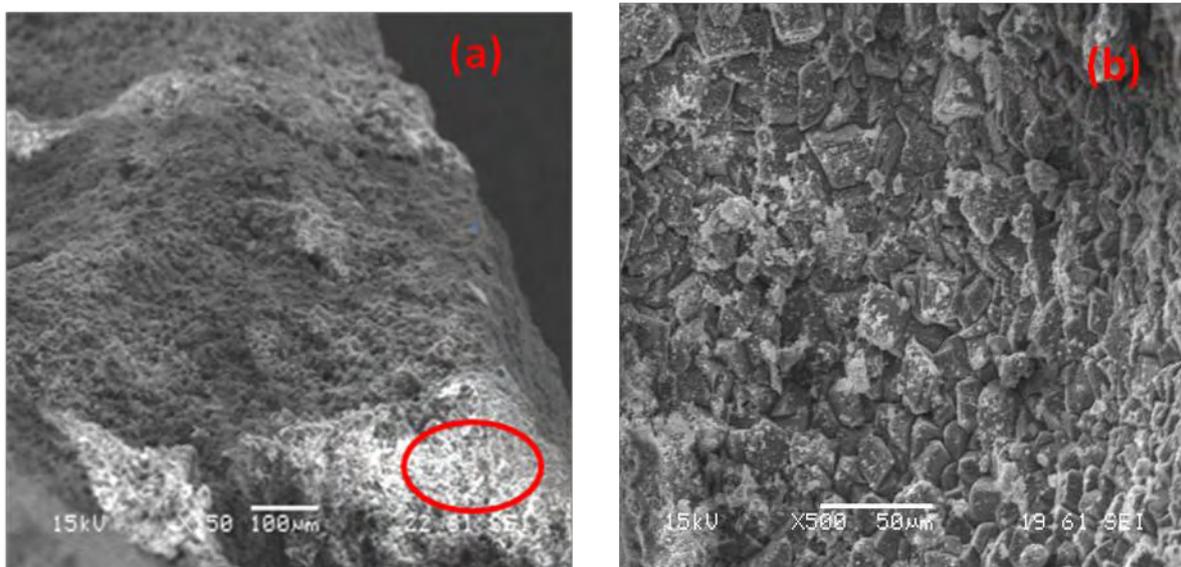


Figure III-68 : (a) Détection de la présence de cristaux de carbonates de calcium sur la surface de fissure – (b) Zoom sur la zone entourée

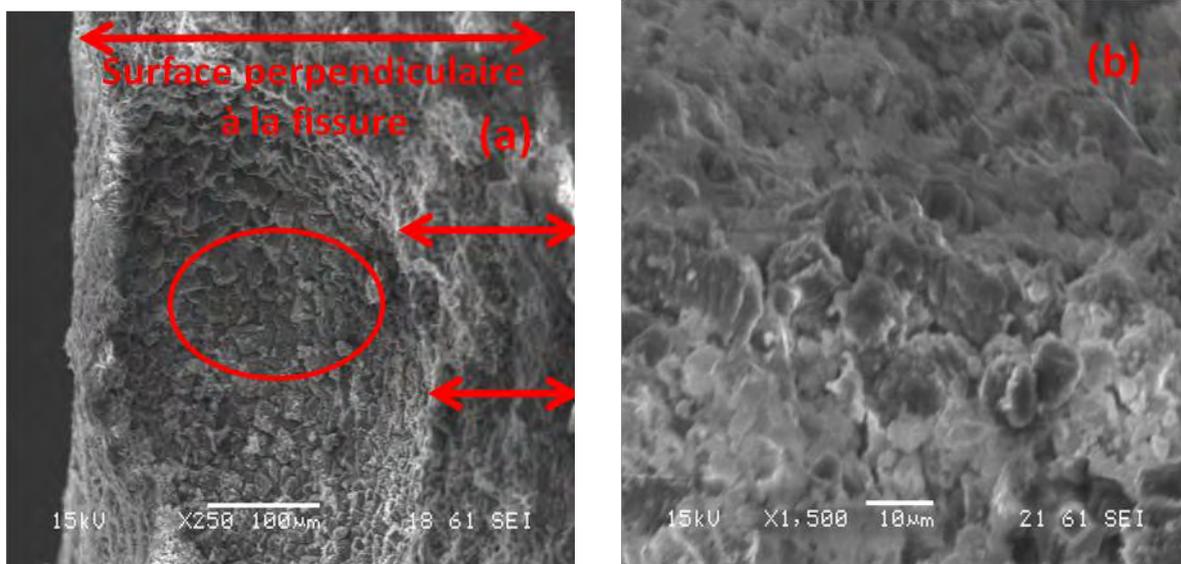


Figure III-69 : (a) Image d'un pore tapissé de carbonates de calcium dans la surface de fissure (sur pâte de ciment) – (b) Zoom sur la zone entourée

Les résultats de diffractométrie de rayons X effectuée en surface de la fissure sur l'éprouvette de pâte P-2 montrent que les carbonates de calcium formés sont principalement constitués par la phase la plus stable qui est la calcite (Figure III-70). Les autres variétés métastables des carbonates de calcium que sont la vaterite et l'aragonite ne sont pas présentes car elles demeurent principalement aux faibles HR lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'eau pour qu'elles continuent leur transformation en calcite. Au-delà de ceci, nous mettons surtout en évidence le fait que la cicatrisation de fissure dans notre cas est exclusivement associée à de la carbonatation et non à une éventuelle reprise d'hydratation qu'il aurait pu être intéressant de vérifier.

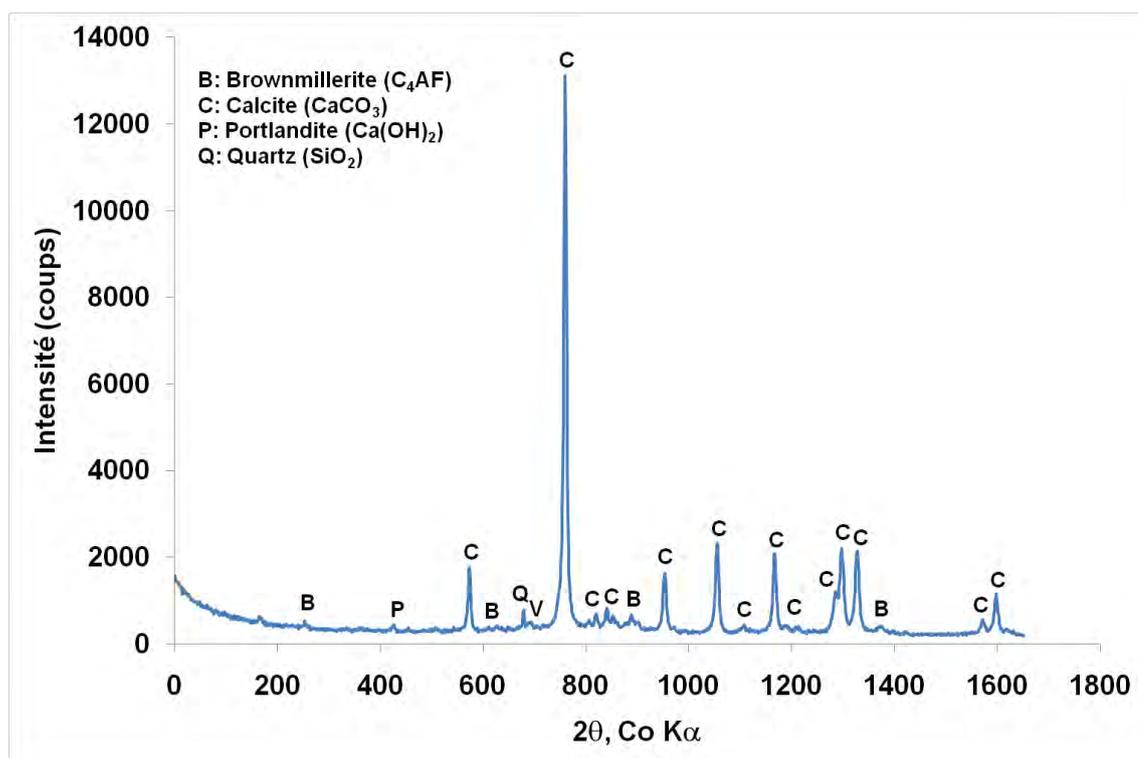


Figure III-70 : Diffractogramme d'un prélèvement réalisé en surface de fissure

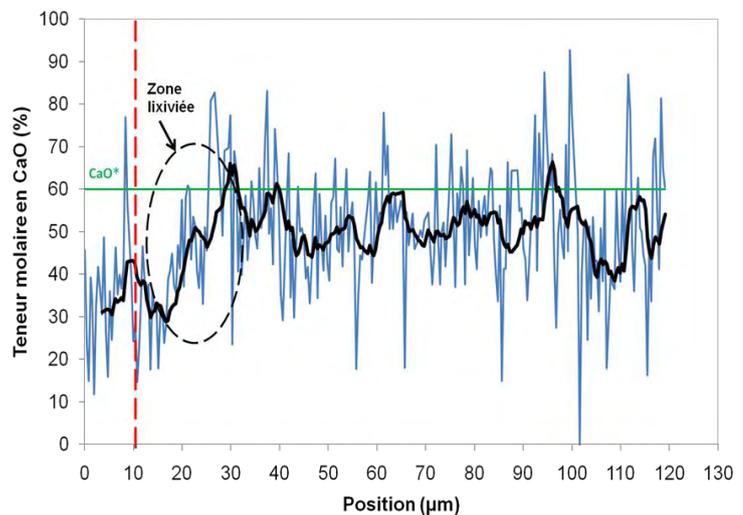
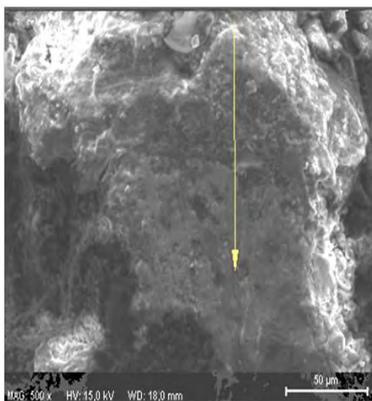
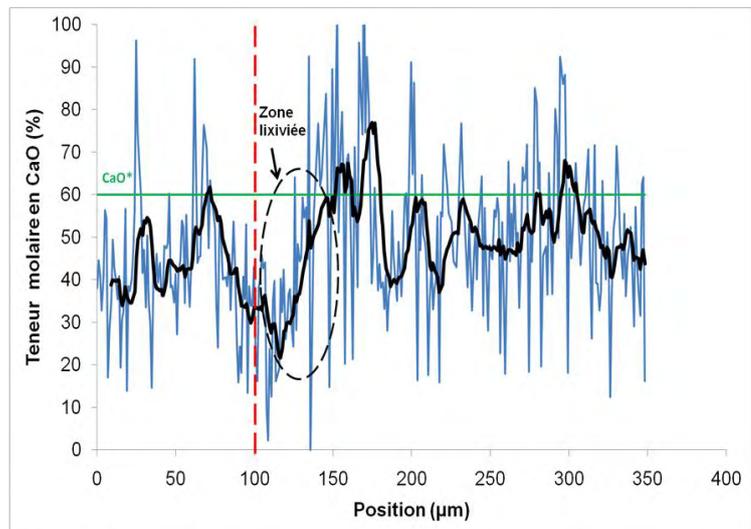
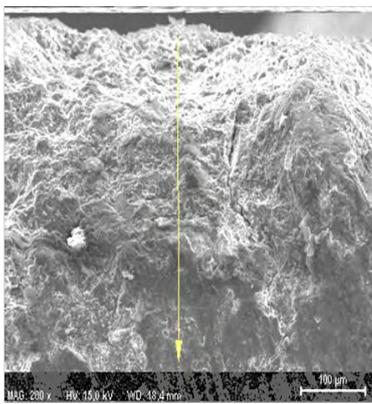
III.B.4.2.1.1 Mise en évidence de la décalcification lors du processus de cicatrisation

Pour ce faire, nous nous sommes basés sur des observations au MEB associées à des analyses EDS au cours desquelles, nous avons délimité la zone à caractériser à partir de la surface de fissure. Or, nous avons vu que cette dernière présente une certaine pente qui n'a pas été prise en compte lors des analyses et de ce fait, les résultats obtenus à ce niveau nécessitent une correction et ne peuvent donc pas être discutés en l'état. Cette correction n'a cependant pu être faite en raison de l'impossibilité de déterminer précisément la valeur de la pente ; aussi nous ne tiendrons pas compte des valeurs obtenues dans cette zone pour nos interprétations. Cette zone d'analyse écartée correspond à celle située à gauche du trait rouge en pointillé, sur les courbes donnant le profil de teneur en CaO en fonction de la position du point caractérisé (Figure III-71) ; la délimitation ayant été faite sur la base des images provenant du MEB.

Une augmentation progressive de la teneur en CaO, presque immédiatement après le trait en pointillé, est observée sur les courbes obtenues (Figure III-71). Ceci prouve que la zone du matériau située juste derrière la fissure a bien subi une décalcification qui s'étend sur une épaisseur aux alentours de 40 à 50 μ m à l'exception de celle correspondant à la première analyse pour laquelle l'épaisseur n'est que de 20 μ m. Le trait en vert représente la teneur en

Chapitre III : Résultats expérimentaux

CaO dans la pâte de ciment hydratée. Elle est estimée à 60% à partir de l'approche proposée par Adenot [Adenot, 1992]. Or comme nous pouvons le constater, les teneurs en CaO dans la zone saine de l'éprouvette sont globalement plus faibles que celles calculées. Ceci paraît évident dans la mesure où toutes les phases hydratées ne sont pas forcément présentes à chaque point analysé. De plus des rapports stœchiométriques sensiblement différents de ceux utilisés dans les calculs peuvent contribuer à ces écarts. Par ailleurs, même si les variations dans la pâte considérée saine semblent importantes, l'amplitude n'atteint pas cependant celle constatée dans la partie lixiviée.



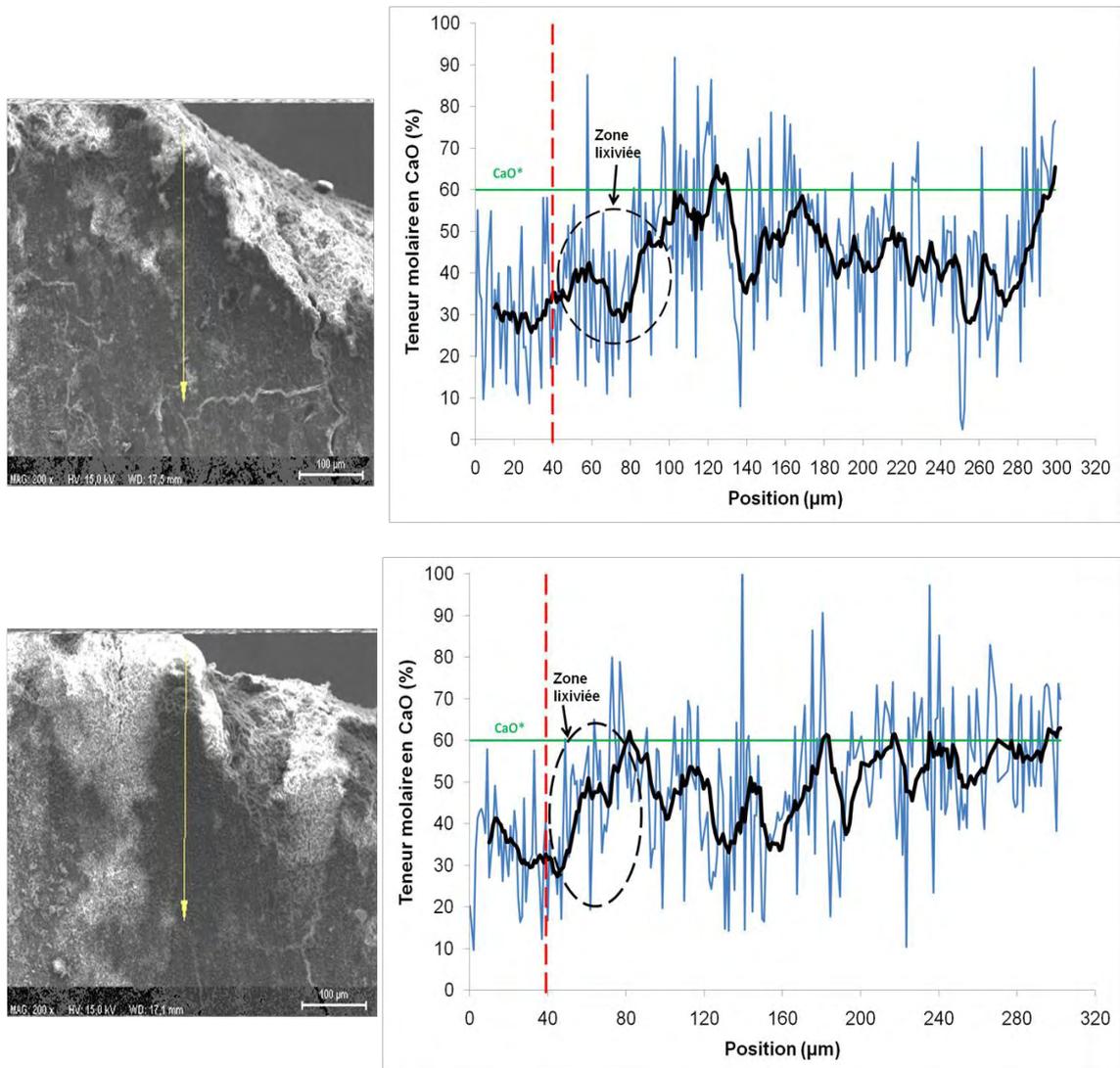


Figure III-71 : Profils EDS de la teneur en CaO pour la mise en évidence de décalcification dans le processus de cicatrisation

III.B.4.2.1.2 Analyse des dosages du percolat

Les résultats du dosage des prélèvements effectués au cours des essais sont donnés sur les Figure III-72 à Figure III-75. Entre 2 instants de prélèvement t_0 et t_1 , le volume V_1 de percolat recueilli peut être estimé par l'intermédiaire des courbes d'évolution des débits (Figure III-58). Ainsi, connaissant la concentration moyenne de l'élément i ($c_{1,i}$) entre t_0 et t_1 , nous pouvons alors évaluer sa quantité moyenne relarguée (Q_i) sur cet intervalle de temps en multipliant $c_{1,i}$ par V_1 . Les valeurs en ordonnées sur les courbes représentent les quantités moyennes cumulées. Nous ne donnons que les quantités de calcium (Ca), de silicium (Al), de sodium (Na) et de potassium (K) car les autres éléments sont trop faiblement présents pour être détectés (Aluminium, Fer, Magnésium).

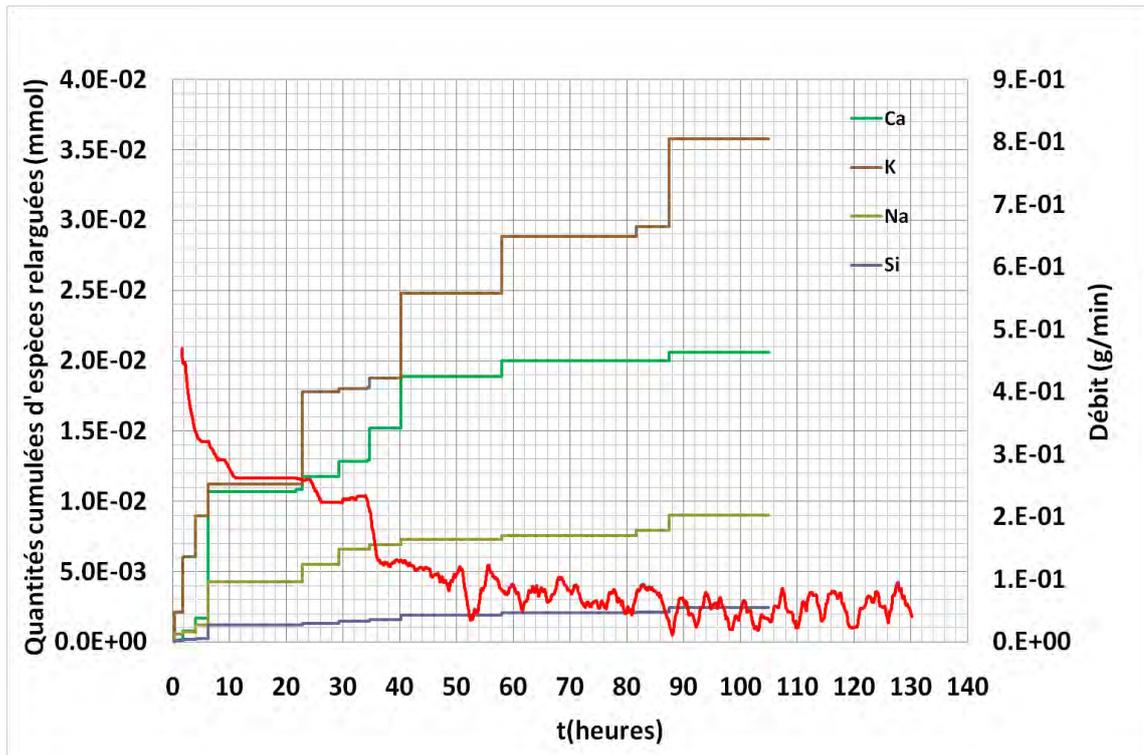


Figure III-72 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Pâte P-1)

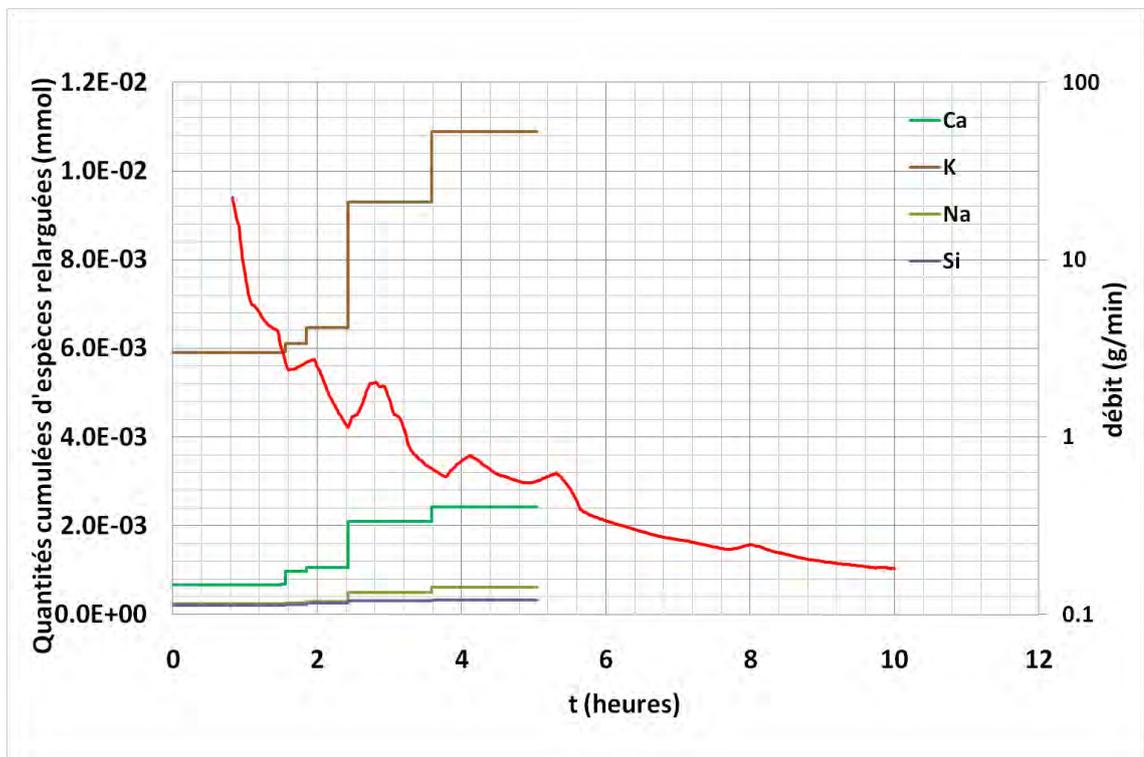


Figure III-73 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Pâte P-2)

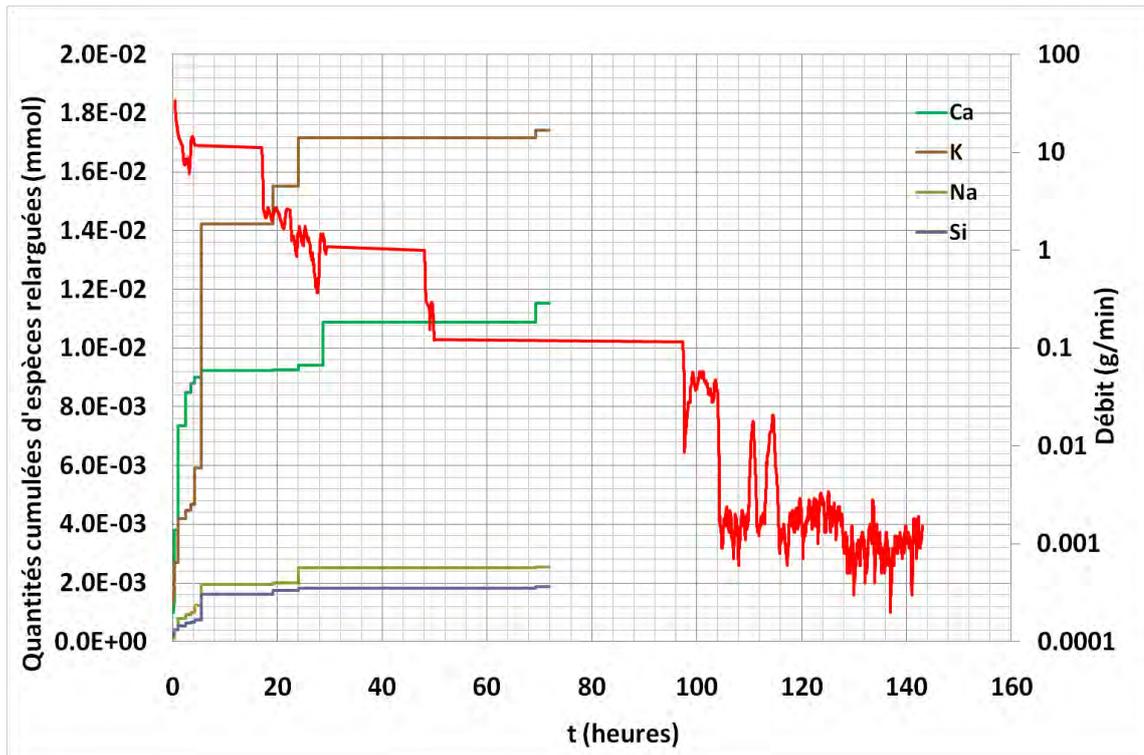


Figure III-74 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Béton B1)

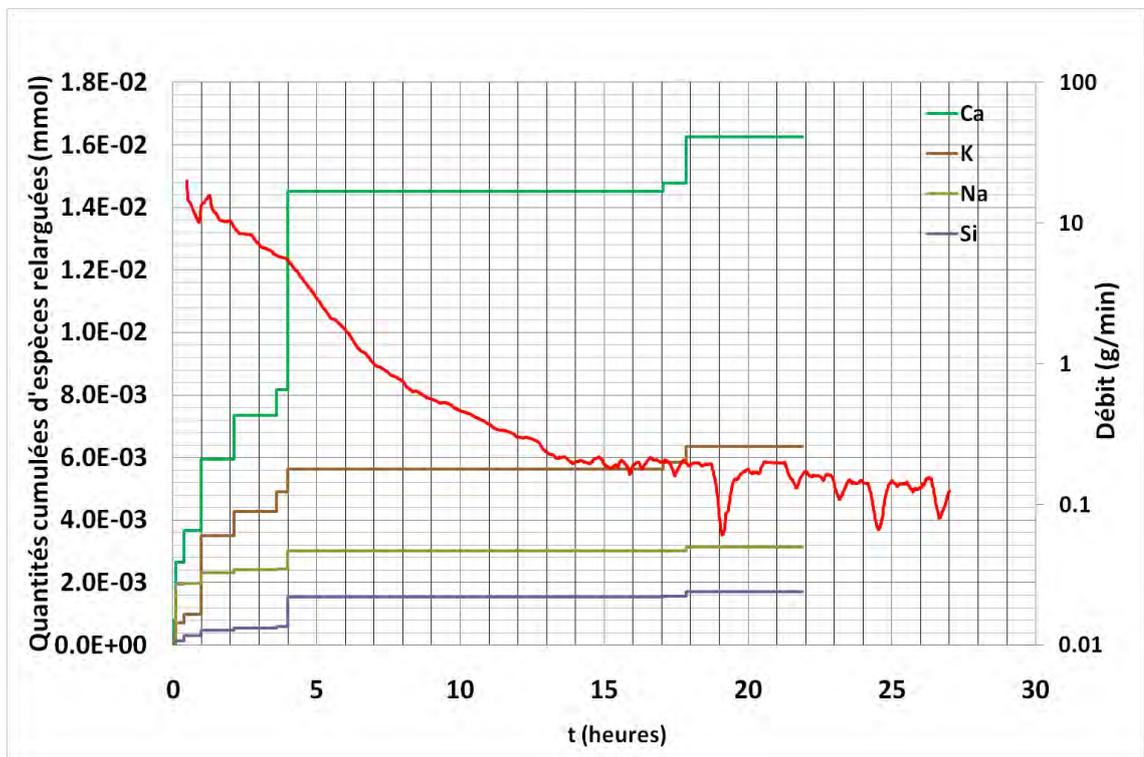


Figure III-75 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Béton B2)

Les quantités d'espèces présentes dans les prélèvements sont relativement faibles (allant du centième au millième de mmol). Les valeurs obtenues ne sont bien sûr pas comparées aux teneurs en calcium et en alcalins de la solution interstitielle d'une pâte de

ciment classique ($50 \leq [\text{Na}^+] \leq 100$ mmol/l, $70 \leq [\text{K}^+] \leq 250$ mmol/l, $0,01 \leq [\text{Ca}^{2+}] \leq 0,1$ mmol/l d'après [Codina, 2007]) à cause de l'effet de dilution au niveau de la fissure lié au fait que la solution percolante reste faiblement minéralisée en dehors des carbonates.

De faibles évolutions sont cependant observées au cours du temps (à l'exception peut-être de la silice) associées à une possible faible redissolution de carbonates formés. Le fait que l'on relargue plus de potassium que de sodium semble être cohérent avec ce qui a été obtenu sur les essais de lixiviation. Par contre, étant donné les ordres de grandeur des quantités relarguées, le fait que l'on puisse trouver autant voire plus de potassium que de calcium (tels est le cas des éprouvettes P2 et B1), pourrait s'expliquer par le fait que les alcalins à la différence du calcium, ne précipitent pas au contact des carbonates mais se lixivient.

III.B.4.3 Percolation au gaz

Nous n'avons pour le moment réalisé que 3 essais relatifs à la cicatrisation par percolation au gaz. Le gaz en question est un mélange d'air et de CO_2 dont la pression partielle est de 5%. Le mélange est réalisé à pression atmosphérique. Les deux premiers essais ont été menés sur béton et le troisième sur pâte. Les échantillons ont préalablement été saturés afin de favoriser les transferts ioniques dans la pâte contiguë à la fissure. Les ouvertures de fissure en début d'essai sont respectivement de 190, 400 et 600 μm et les gradients de pression imposés sont de 1 bar/m pour la première fissure et 0,25 bar/m pour les deux autres. Les valeurs de débit de sortie correspondant aux ouvertures de fissure précédentes (mesurées grâce à un débitmètre massique) sont de 0,252, 0,270 et 0,300 l/min. En prenant une viscosité dynamique du mélange gazeux équivalente à celle de l'air ($18,5 \times 10^{-6}$ Pa.s), on pourra aisément vérifier pour la première ouverture de fissure (190 μm) que le jeu de données expérimentales mis en jeu satisfait pleinement la relation proposée par Rizkalla et *al.*, [Rizkalla et *al.*, 1984] (I-106). Ceci n'a pas été le cas pour les deux autres ouvertures qui de toute évidence sont exclus du domaine de validité de la relation (cf. Chapitre Synthèse bibliographique).

Au bout de 2 heures de percolation, le débit est resté constant sur les trois éprouvettes testées. On peut expliquer ceci par :

- Des ouvertures de fissures trop importantes, ce qui favorise les écoulements et limite les interactions fluide-matrice. Les essais ayant été réalisés avec des pressions de confinement plus faibles que lors des essais en eau, la maîtrise de l'ouverture s'en est trouvée affectée. Ainsi une faible quantité de CO_2 est fixée en surface des fissures.

Un potentiel de cicatrisation tout simplement réduit dans le cas de la percolation au gaz. En effet, comme la surface de fissure est soumise au séchage pendant les essais, de l'eau est évacuée, les sites réactionnels sont moindres, le CO₂ pénètre un peu plus en profondeur. La carbonatation pourrait dans ce cas affecter davantage la zone du matériau avoisinant les bords de la fissure, d'où un potentiel de cicatrisation de fissure plus faible.

III.B.4.4 Conclusions

La cicatrisation voire le colmatage d'une fissure a pu être mis en évidence dans le cas des essais de percolation au liquide. Il a été vérifié que le potentiel de cicatrisation est conditionné par les paramètres d'essais qui sont l'ouverture de fissure, le gradient de pression et la composition du fluide percolant. Pour un gradient de pression de 2,5 bars/m, le pontage de la fissure a été observé pour une ouverture inférieure à 150µm. A 240µm, on a une réduction significative du potentiel de cicatrisation toujours pour le même gradient de pression. Cependant, même si une fissure reste peu ouverte, son potentiel de cicatrisation peut également être réduit par un gradient de pression important. Enfin, même si la teneur en carbonates de la solution percolante affecte le potentiel de cicatrisation dans une moindre mesure, il semble tout de même qu'elle ait un impact sur la vitesse de cicatrisation notamment lorsque les ions Ca²⁺ sont encore disponibles en surface de fissure. A travers les essais de caractérisation effectués au voisinage de la fissure, nous avons pu mettre en évidence le fait que la cicatrisation dans notre cas se fait exclusivement par carbonatation. Nous avons également montré qu'à l'aval de la surface de fissure se produit un phénomène de décalcification validant ainsi toute la démarche entreprise dans le cadre de notre étude. Une limitation du phénomène de cicatrisation a cependant été observée dans le cas des essais de percolation au gaz à cause notamment d'ouvertures initiales de fissure trop importantes. Néanmoins, ces observations restent à confirmer avec des ouvertures de fissure et des pressions d'essais plus faibles.

Les différents essais de caractérisation effectués au voisinage de la fissure à l'issue des essais de percolation au liquide ont bien mis en évidence les différents phénomènes intervenant dans le processus de cicatrisation notamment la carbonatation et la décalcification. Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre avaient surtout pour objectifs d'extraire les données nécessaires pour alimenter les différents modèles élémentaires décrivant le processus de cicatrisation.

Par rapport au modèle de transfert hydrique, nous disposons de la valeur de perméabilité intrinsèque du matériau et des isothermes de sorption d'eau. Les autres paramètres nécessaires sont les perméabilités relatives au liquide et au gaz et le coefficient de diffusion des constituants gazeux, généralement estimés de façon empirique. Enfin un suivi de cinétique de séchage a été effectué pour la validation du modèle. Pour le modèle de décalcification, nous disposons des flux d'espèces lixiviés en fonction de la racine carrée du temps pour ajuster au besoin le coefficient de diffusion du calcium en solution ainsi que des bilans de masse des produits lixiviables. Ces bilans de masse sont également indispensables pour le modèle de carbonatation en plus du suivi de l'évolution de la profondeur dégradée en fonction de la racine carrée du temps qui va permettre de valider le coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase gazeuse du matériau.

Aux 3 modèles précédents est associé un modèle de réseau poreux qui permet de prendre en compte des évolutions des propriétés de transfert liées aux modifications microstructurales, que subit la zone du matériau avoisinant la fissure. Pour la construction de ce modèle, nous nous basons sur les résultats d'essais de caractérisation de la structure poreuse qui sont la mesure de porosité accessible à l'eau et de masse volumique sèche, la porosimétrie au mercure mais surtout les isothermes de sorption d'eau.

Les isothermes effectuées à 20°C sur bétons sains montrent une chute brutale de l'isotherme de première désorption aux fortes HR. Cette chute a été attribuée à un réseau percolant constitué de gros pores fortement interconnectés. Ces derniers sont probablement des microfissures dues à un effet de retrait empêché lié à la présence des granulats. Le rôle des auréoles de transition aux interfaces pâte-granat qui sont des zones privilégiées de transfert a également été évoqué. Notons que ce réseau percolant est visible sur les distributions de taille des pores et a pu être mis en évidence par des mesures de perméabilité au gaz sur des éprouvettes quasiment saturées. Le second point important qui ressort de ces isothermes est le rôle que jouent les petits pores dans l'évacuation totale du réseau poreux, à cause de l'effet bouteille d'encre. Ceci montre que ces petits pores sont fortement connectés

entre eux et avec le reste du réseau. Ce sont ces différentes observations qui nous ont donné l'idée d'introduire une fonction de connectivité des pores dans la prédiction des isothermes de sorption d'eau via le modèle de réseau poreux qui sera détaillé dans le chapitre suivant.

Les modifications microstructurales d'une pâte de ciment lixiviée sont la création de nouveaux modes poreux au sein de la porosité capillaire. La connectivité augmentant au sein de cette dernière, le drainage du réseau poreux est prononcé dès les fortes HR et l'effet d'hystérésis est fortement diminué. Même si le mode poreux associé initialement aux C-S-H semble a priori intact, les résultats de porosimétrie au mercure semblent indiquer un raffinement des pores fins, conséquence d'un effet de retrait de décalcification. Quoiqu'il en soit, c'est toujours la porosité fine qui permet de vidanger totalement le réseau comme c'est le cas sur matériaux sains.

Nous avons établi à travers un bilan de masse que nos conditions expérimentales ont permis de carbonater quasiment tous les C-S-H. Cependant, à la différence des résultats obtenus lors de la lixiviation, une réduction du mode poreux associé initialement aux C-S-H est observée. Ceci serait la conséquence d'un retrait associé au gel de silice libéré après la carbonatation des C-S-H et qui crée une macroporosité responsable d'une augmentation de la perméabilité intrinsèque du matériau et favorisant le drainage de la porosité capillaire aux fortes HR même si la chute de porosité affecte essentiellement cette dernière. Enfin, les pores fins restent fortement connectés avec l'ensemble du réseau en permettant de le drainer totalement.

IV- MODELISATION

Ce chapitre n'a pas pour objectif de modéliser globalement le processus de cicatrisation car même si tous les outils nécessaires ont pu être abordés, la base de données d'essais de cicatrisation doit être encore alimentée, et la finalisation du modèle global nécessite des approfondissements qui constitueront les perspectives à ce travail. Ce chapitre est donc écrit pour proposer des améliorations et discuter les hypothèses sous-jacentes relatives à chacune des sous-parties de ce qui pourrait être, dans un avenir proche un modèle global de cicatrisation. Les différentes sous-parties traitées ici sont relatives au processus de transfert en milieu non saturé en interaction avec les phénomènes thermiques (chauffage) et chimiques (décalcification ou carbonatation de la matrice cimentaire).

Nous commencerons par la sous-partie du modèle de cicatrisation relative aux propriétés hydriques de la zone du matériau environnant la fissure. Il s'agit principalement de restituer l'état hydrique du matériau quelque soit son histoire hygrométrique. Autrement dit, l'enjeu est non seulement de retrouver les isothermes de sorption et de désorption d'eau mais aussi de prédire les chemins de raccordement entre ces deux isothermes fondamentaux. Cela implique évidemment la prise en compte dans le modèle, de l'hystérésis entre la sorption et la désorption, permettant ainsi de l'adapter à des situations mettant en jeu des cycles de séchage-humidification quelconques. Le modèle sera validé dans un premier temps sur matériaux sains. Son application sera alors ensuite étendue au cas des matériaux dégradés (carbonatés et lixiviés) ; ceci concernant directement le cas de la cicatrisation de fissure. La prédiction de l'évolution de l'hystérésis avec la température sera également traitée. Nous nous appuyons pour la modélisation sur une distribution « idéalisée » de taille des pores construite sur la base des données bibliographiques et des résultats d'essais de caractérisation de la structure poreuse tels que la porosité accessible à l'eau et la perméabilité. La gestion de l'hystérésis se fera à l'aide d'une fonction de connectivité entre les pores, cette fonction à caractère statistique sera construite à partir des caractéristiques géométriques des pores. Nous commençons par présenter la construction du modèle et sa mise en œuvre sur les matériaux sains pour la prédiction des isothermes à $T = 20^{\circ}\text{C}$. Par la suite, nous transposons le modèle au cas des isothermes en température ainsi que sur les matériaux carbonatés et lixiviés sur la base de nos résultats expérimentaux précédents. Enfin d'autres applications possibles du modèle vis-à-vis de la caractérisation de la structure poreuse et des propriétés de transfert sont proposées (calcul de la surface spécifique et des perméabilités relatives au liquide et au gaz).

Les autres modèles élémentaires intervenant dans la description du processus de cicatrisation sont abordés dans la deuxième partie du chapitre portant essentiellement sur la

validation des approches antérieures par rapport à nos résultats expérimentaux. Outre la modélisation de décalcification, nous traiterons celle des transferts hydriques dans laquelle la plupart des paramètres utilisés sont estimés directement via le modèle physique de réseau poreux.

IV.A Présentation du modèle physique de réseau poreux pour la prédiction des cycles hystérétiques dans un matériau cimentaire

IV.A.1 Construction du modèle

IV.A.1.1 Distribution idéalisée de la taille des pores

Le principe du modèle que nous allons mettre au point repose sur celui développé par Ishida et *al.* [Ishida et *al.*, 2007] [Maekawa et *al.*, 2009] (cf. Chapitre Synthèse bibliographique). Comme eux, pour tenir compte de l'hystérésis, nous allons mettre en œuvre une distribution de taille des pores sur laquelle, les pores supposés se vidanger à une HR donnée, ne le sont que partiellement. Nous n'utiliserons pas les résultats de porosimétrie au mercure pour la simple raison qu'ils ne restituent qu'une image biaisée de la structure poreuse (non prise en compte de la constrictivité du réseau poreux à l'origine de l'effet « bouteille d'encre »).

Nous proposons pour notre modèle une répartition trimodale de taille des pores sachant qu'elle représente correctement les matériaux cimentaires. Cette distribution peut bien entendu être affinée au besoin, par augmentation du nombre de modes ou réduite par diminution, si nécessaire. Chacun des 3 modes considérés correspond respectivement aux pores des C-S-H et aux pores capillaires moyens et larges. Rappelons à cet effet que les pores capillaires larges, assimilés à des microfissures, constituent un chemin percolant responsable de la chute brutale de l'isotherme de désorption aux fortes HR. Nous avons vérifié expérimentalement ceci à travers des essais de percolation au gaz réalisés sur des éprouvettes quasiment saturées (cf. Résultats expérimentaux). Pour cette raison, nous pensons que cette partie de la distribution poreuse joue également un rôle important dans la perméabilité du matériau saturé. Les bulles d'air entraîné ne sont en revanche pas prises en compte dans le modèle car d'après la littérature, elles ne sont pas ou très peu accessibles à l'eau et ne participent pas aux transferts. Pour la classification de taille des pores, nous adopterons celle proposée par Mindess et *al.* [Mindess et *al.*, 2002] (cf. Synthèse bibliographique). Les auteurs situent les pores des C-S-H au-dessous de 10nm, constitués entre autres par les espaces inter

feuillet n'excédant pas 0,5 nm. Les pores capillaires répartis entre les capillaires fins et les capillaires larges, sont rangés entre 2,5 et 50 nm. Pour notre part, nous désignerons toute cette gamme de pores comme étant celle des pores capillaires moyens puisque nous avons montré que le réseau percolant drainé rapidement aux HR élevées est constitué de pores dont la taille est supérieure à quelques centaines de nm.

D'un point de vue analytique, des polynômes de degré 2 sont juxtaposés pour représenter la distribution. En effet, ces polynômes sont facilement dérivables ou intégrables analytiquement. Ainsi, un mode peut être représenté par 4 tronçons de parabole, chacun d'eux étant défini sur une plage de $\log(r)$ de largeur égale à δ et de hauteur sur l'axe $dV/d\log(r)$ égale à $\xi/2$ (Figure IV-1).

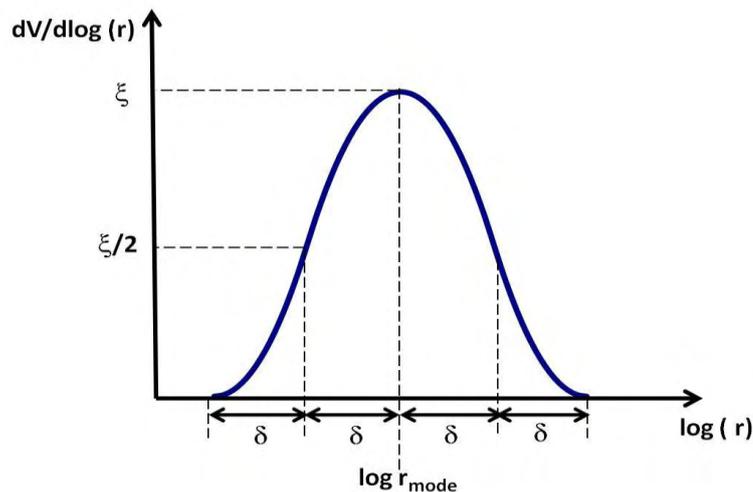


Figure IV-1 : Mode poral idéalisé à partir de la jonction de 4 tronçons paraboliques

Pour notre distribution à 3 modes, nous pouvons écrire que :

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

Dans laquelle les coefficients β_{ji}^k ($k=1$ à 3) dépendent de 3 paramètres qui sont le rayon modal $r_{\text{mode } i}$, l'amplitude δ et la hauteur ξ_i . Le mode de calage de ces différents paramètres sera détaillé ultérieurement.

IV.A.1.2 Gestion de l'hystérésis

IV.A.1.2.1 Connectivité des pores

Comme il a été évoqué précédemment, pour rendre compte de l'hystérésis à travers la distribution idéalisée de taille des pores, on considère la présence d'une saturation résiduelle dans les pores sensés se vidanger à une HR donnée. L'évacuation de cette saturation résiduelle n'est possible que via les pores de taille inférieure auxquels les pores concernés sont connectés (Figure IV-2).

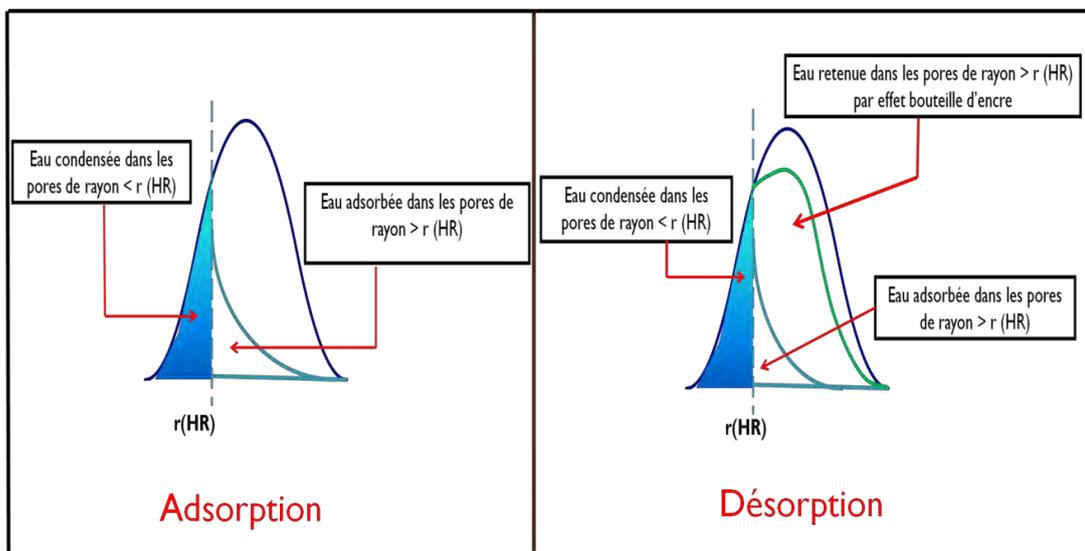


Figure IV-2 : Gestion de l'hystérésis via la distribution de taille des pores

Partant de l'hypothèse que le séchage se fait par diffusion de vapeur dans la partie désaturée du réseau poreux, le séchage d'un pore n'est possible que s'il est directement connecté au réseau gazeux. Il a été évoqué dans la synthèse bibliographique que l'hystérésis s'atténue au fur et à mesure que l'on s'achemine vers les basses humidités. Par conséquent, plus le matériau est sec, plus l'accessibilité et donc la connectivité d'un pore saturé au réseau sec sont grandes. En supposant que le séchage affecte les pores de rayon r_1 lorsque l'humidité relative vaut h_1 , la portion vidangée du réseau poreux ne représente qu'une certaine fraction du volume des pores de rayon supérieur à r_1 , dépendante de la connectivité entre le réseau sec et les pores de rayon r_1 . Il est très probable que la connectivité soit d'autant plus grande que la longueur développée de ces pores de rayon r_1 importante. En effet, on peut imaginer que plus ces pores sont longs et plus ils ont de chance d'intercepter des pores de tailles différentes. Pour cette raison, nous assimilons la connectivité à la probabilité d'interconnexion des pores de rayon supérieur à r_1 ($P_{int}(r > r_1)$) approchée par le rapport entre la longueur cumulée des pores de taille supérieure à r_1 à la longueur cumulée totale de tous les pores du réseau.

$$P_{int}(r > r_1) \approx \frac{\int_{r_1}^{r_{max}} \frac{1}{a_p(r)} \frac{dV}{d \log r} d \log r}{\int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{1}{a_p(r)} \frac{dV}{d \log r} d \log r}$$

Dans laquelle $a_p(r)$ désigne l'aire de la section du pore (IV-4).

La relation précédente n'est bien sûr valable que sur le domaine correspondant aux pores des C-S-H et aux pores capillaires fins. En effet, comme les pores capillaires larges sont considérés comme fortement interconnectés constituant un chemin percolant, nous considérons que leur connectivité est maximale (égale à 1) quel que soit l'état de saturation. Une renormalisation par rapport aux porosités respectives des différents modes sera ainsi faite par la suite pour une définition correcte de la fonction de connectivité sur l'ensemble du domaine poreux. Nous la désignerons dorénavant par P_{int}^*

Dans la relation (IV-2), le terme sous l'intégrale représente la longueur associée à la classe élémentaire de pore de rayon r .

A volume égal, plus la section $a_p(r)$ d'un pore diminue, plus sa longueur développée prend de l'ampleur. Ceci entraîne une conséquence sur la géométrie des pores. En effet, si les pores étaient considérés de forme cylindrique, les plus fins présenteraient des longueurs développées très grandes. Ils seraient alors les principaux responsables de la connexion des pores de plus grande dimension au réseau sec: ce qui conduirait à une hystérésis trop importante jusqu'aux faibles humidités relatives. Il a été évoqué dans la synthèse bibliographique que les C-S-H se présentent sous forme de particules nanométriques agrégées les unes aux autres. Les particules ont quant à elles, une structure lamellaire. Ceci nous conduit à donner aux pores de plus faibles rayons, une forme aplatie approchée par une géométrie oblongue (Figure IV-3).

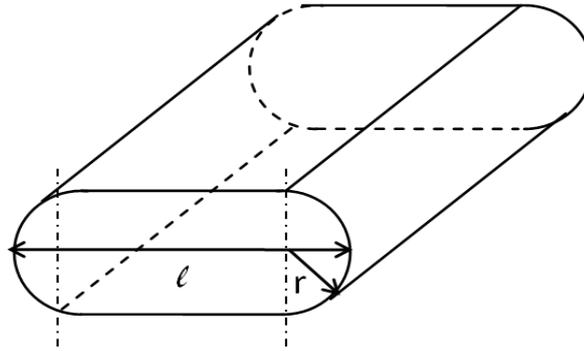


Figure IV-3 : Géométrie oblongue des pores fins

Cette forme peut être caractérisée par un coefficient d'aplatissement A_p , défini comme le rapport entre la largeur et la hauteur de la section du pore. Pour les raisons mentionnées plus haut, cet aplatissement A_p évolue de façon à décrire un aplatissement des pores de faible rayon. Nous proposons de modéliser cela par la loi exponentielle suivante (IV-3) :

$$A_p(r) = \frac{l}{2r} = \max\left(\exp\left(\frac{r_{cr}}{r}\right); 1\right) \quad \text{IV-3}$$

Où r_{cr} est un paramètre de calage que nous appelons rayon critique. Ce paramètre peut être interprété comme étant une valeur du rayon qui définit le passage des pores capillaires aux pores des C-S-H. Les pores de grande taille sont donc cylindriques puisque leur aplatissement A_p ne peut excéder 1 lorsque r est grand. Les pores deviennent progressivement aplatis à mesure que r diminue.

La section $a_p(r)$ d'un pore est alors donnée par la relation (IV-4) :

$$a_p(r) = 4(A_p(r) - 1) + \pi r^2 \quad \text{IV-4}$$

IV.A.1.2.2 Adsorption capillaire et condensation

Pour une humidité relative h , le rayon du pore soumis à la condensation est donné par la relation (IV-5):

$$r(h) = r_k(h) + e_a(h) \quad \text{IV-5}$$

Dans laquelle $r_k(h)$ et $e_a(h)$ désignent respectivement le rayon du condensat capillaire et l'épaisseur de l'eau adsorbée aux parois du pore.

On peut calculer directement le rayon $r(h)$ en associant la relation (IV-5) avec la loi de Laplace (I-14). Pour la configuration oblongue qui est mise en œuvre dans ce modèle, nous pouvons écrire la relation :

$$\left(\frac{1}{r(h) - e_a(h)} + \frac{1}{[A_p(r(h)) \times r(h) - e_a(h)]} \right) \times \sigma = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln(h) \quad \text{IV-6}$$

En substituant le coefficient d'aplatissement $A_p(r)$ par l'expression donnée par l'équation (IV-3), la relation précédente devient :

$$\left(\frac{1}{r(h) - e_a(h)} + \frac{1}{\left[\max\left(\exp \frac{r_{cr}}{r(h)}, 1 \right) \times r(h) - e_a(h) \right]} \right) \times \sigma = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln(h) \quad \text{IV-7}$$

Le rayon $r(h)$ ne peut cependant pas être exprimé de façon analytique à partir de la relation. Une approche simplifiée dont les détails seront donnés en Annexe II, est donc proposée.

Dans l'expression de l'épaisseur d'eau adsorbée $e_a(h)$, nous choisissons de mettre en œuvre le modèle BET donnant le nombre de couches de molécules d'eau adsorbées n en fonction de l'humidité relative h et de la température T (IV-8) :

$$n = \frac{Ch}{(1-h)[1+(C-1)h]} \quad \text{IV-8}$$

C est la constante BET elle dépend de la température :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad \text{IV-9}$$

E_1 (J.mol⁻¹) : énergie molaire d'adsorption de la première couche

E_l (J.mol⁻¹) : énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat

C dépend donc du couple adsorbat/ adsorbant. Cependant, pour les besoins du modèle, nous adoptons l'expression adoptée par Xi et al. [Xi et al., 1994] (IV-10) :

$$C = \exp\left(\frac{855}{RT}\right) \quad \text{IV-10}$$

$e_a(h)$ est alors obtenue en multipliant la valeur de n par la taille d'une molécule d'eau ($\sim 3 \cdot 10^{-10}$ m) :

$$e_a(h) = 3 \times 10^{-10} \times n(h) \quad \text{IV-11}$$

IV.A.1.2.3 Hystérésis

Si l'humidité passe de h_1 à $h_2 < h_1$ alors les pores de rayon compris entre $r_1=r(h_1)$ et $r_2=r(h_2)$ se drainent partiellement. Le degré de saturation résiduel des pores de rayon supérieur à $r(h_2)$, noté S_{ink} est bien entendu dépendant de la connectivité de ces pores au réseau sec, c'est pourquoi nous proposons d'adopter, en première approximation, la relation suivante (IV-12):

$$S_{ink} = 1 - P_{int}^*(r > r_2) \quad \text{IV-12}$$

Par contre, lorsque l'on passe d'une humidité relative h_1 à une humidité relative supérieure h_3 (correspondant à un rayon de pore $r_3=r(h_3)$), les pores de taille comprise entre r_1 et r_3 appartenant à la fraction vidangée du réseau sont saturés à nouveau. Bien sûr, le volume d'eau présent dans les pores de rayon supérieur à r_3 mais qui ne peut s'évacuer que via des pores plus petits ne bouge pas.

On peut donc résumer les mécanismes de la façon suivante en notant S_r le degré de saturation d'un pore de rayon r et \dot{h} , la vitesse de variation de l'humidité relative pendant le laps de temps dt :

$$\begin{aligned}
 & \text{Si } \dot{h} \geq 0 \text{ alors} \\
 & Sr = 1 \quad \forall r \leq r(h + \dot{h} dt) \\
 & Sr = 0 \quad \forall r > r(h + \dot{h} dt) \\
 & \text{Si } \dot{h} < 0 \text{ alors} \\
 & Sr = 1 \quad \forall r \leq r(h + \dot{h} dt) \\
 & Sr(t + dt) = \min(S_{ink}, Sr(t)) \quad \forall r > r(h + \dot{h} dt)
 \end{aligned}$$

IV.A.1.2.4 Mise en œuvre numérique

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

IV.A.1.3 Calage du modèle

IV.A.1.3.1 Calage des modes poreux associés aux pores des C-S-H et aux petits capillaires

IV.A.1.3.1.1 Cas d'un matériau à base de CEMI

Pour se conformer à la classification proposée par Mindess et *al.* [Mindess et *al.*, 2002] à laquelle nous faisons référence pour le modèle, les valeurs suivantes sont imposées : une seule valeur de $\delta=0,4$ est associée aux valeurs de r_{mode} figé à 1,5 nm pour le mode relatif aux pores des C-S-H ($r_{\text{C-S-H}}$) et à 9,5 nm pour le mode relatif aux pores capillaires moyens (r_{moyen}). On peut noter que ces valeurs modales des rayons poreux sont à peu près équivalentes à celles identifiées par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] dans une pâte de ciment.(cf. Chapitre Synthèse bibliographique). Pour des raisons de simplification du modèle, une seule et même valeur de δ est mise en jeu pour les trois modes, cela limite le nombre de paramètres de calage. C'est ensuite la valeur de la perméabilité intrinsèque qui va nous permettre de déterminer la valeur moyenne du rayon des gros capillaires supposés connectés. En effet, nous avons émis l'hypothèse que ces grands capillaires jouent un rôle primordial dans la perméabilité. Enfin, la hauteur de chaque mode ξ est calculée proportionnellement à la

porosité associée respectivement à chaque mode. La porosité des C-S-H, désignée par (ϕ_{C-S-H}) est calculée à partir de la quantité de C-S-H formée, elle-même estimée via l'approche proposée par Adenot [Adenot, 1992] pour le cas d'un matériau à base de CEMI. La porosité des capillaires larges (ϕ_{large}) , est déduite à partir de la chute brutale de l'isotherme de désorption aux fortes humidités. Enfin, la porosité des petits capillaires (ϕ_{moyen}) n'est autre que le complément pour atteindre la porosité accessible à l'eau. Comme il a été évoqué plus loin, une renormalisation de la fonction de connectivité par rapport aux porosités des différents modes est effectuée, pour la définir de manière correcte sur l'ensemble du domaine poreux. En définitive, nous avons donc :

$$\begin{aligned}
 & \text{Si } \log r > \log(r_{large}) - 2\delta \text{ alors} && \text{IV-14} \\
 & P_{int}^*(r > r_1) = 1 \\
 & \text{Si } \log r < \log(r_{large}) - 2\delta \text{ alors} \\
 P_{int}^*(r > r_1) &= \frac{1}{\phi} [(\phi - \phi_{large}) \times P_{int}(r > r_1) + \phi_{large} \times 1]
 \end{aligned}$$

IV.A.1.3.1.2 Cas d'un matériau à base de ciment composé

Par souci de limiter le nombre de paramètres de calage, nous garderons dans le cas d'un matériau confectionné avec un ciment composé, les valeurs de r_{C-S-H} , r_{moyen} et δ , figées précédemment. Pour la détermination de la porosité ϕ_{large} , nous continuerons également à utiliser la chute de l'isotherme de désorption aux fortes HR. Par contre, une difficulté réside dans l'évaluation des quantités et porosité des C-S-H secondaires. En effet, l'approche proposée par Adenot [Adenot, 1992] ne peut plus être utilisée telle que nous l'avons faite jusqu'ici (cf. Chapitre résultats expérimentaux), à cause de la réaction d'hydratation des ajouts hydrauliques (cas du laitier) et des réactions pouzzolaniques entraînant la formation de C-S-H secondaires. Ceci implique donc la prise en compte des cinétiques des différentes réactions. On pourra se référer aux travaux de [Lothenbach et al., 2007]. Nous nous limiterons cependant à une approche simplifiée en estimant directement la porosité ϕ_{C-S-H} à partir de l'isotherme de première adsorption. Pour cela, nous assimilons cette porosité au volume d'eau présent dans le matériau à l'équilibre avec une hygrométrie de 44% HR. En réalité, cette valeur de HR est très proche de celle correspondant à r_{C-S-H} (42%).

IV.A.1.3.2 Calage du mode associé aux gros capillaires

Comme nous l'avons vu, il semble opportun de considérer que les gros capillaires sont directement liés à la perméabilité du milieu saturé. Nous utiliserons donc cette hypothèse afin de caler le mode associé à ces pores larges. Nous avons présenté dans la synthèse bibliographique les différentes approches permettant de déterminer la perméabilité au liquide à partir de la distribution de taille des pores. Parmi celles-ci, nous retiendrons le modèle de capillaires simples développé par Dullien [Dullien, 1979] (I-36) en raison de sa facilité d'utilisation. En ne gardant que le mode correspondant aux pores larges, la relation (I-36) devient :

$$K_l = \frac{\phi_{\text{large}}}{8\tau^2} r_{\text{large}}^2 \quad \text{IV-15}$$

Dans laquelle τ est la tortuosité.

De cette relation, on déduit le rayon central du mode r_{large} (m) :

$$r_{\text{large}} = 2\tau \sqrt{\frac{2K_l}{\phi_{\text{large}}}} \quad \text{IV-16}$$

Il est important de rappeler que la perméabilité au liquide K_l que nous utilisons est celle mesurée à l'éthanol, ce dernier étant inerte vis-à-vis de la pâte de ciment. Or, nous avons vérifié expérimentalement que cette perméabilité intrinsèque déduite de celle à l'éthanol est identique à celle déduite des mesures au gaz (K_g). Nous pourrions donc également utiliser les résultats d'essais de perméabilité au gaz pour alimenter notre modèle.

D'une manière générale, la tortuosité τ est reliée de façon empirique à la valeur de la porosité. Une relation attribuée à Carniglia [Carniglia, 1986] est par exemple utilisée par [Aït Mokhtar et al., 2001]. D'autres expressions trouvées par d'autres auteurs sont relatées par Matyka et al. [Matyka et al., 2008]. Parmi celles proposées, nous retiendrons celle développée par Comiti et Renaud [Comiti et Renaud, 1989] pour le calcul de la tortuosité dans des lits de particules parallélépipédiques avec différents ratios épaisseur/largeur (IV-17) :

$$\tau(\phi_{\text{large}}) = 1 - 0,86 \ln(\phi_{\text{large}}) \quad \text{IV-17}$$

IV.A.1.3.3 Calage du rayon critique

La valeur du rayon critique r_{cr} définissant la dimension de transition entre les pores cylindriques et oblongs est calée à 1,6 nm à l'issue d'une analyse inverse. Cette valeur correspond à 47% d'HR pour $T=20^{\circ}\text{C}$. Il s'agit d'une valeur remarquable puisque d'après Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 2007a], en dessous de 50% HR, la porosité capillaire ne joue plus qu'un rôle mineur. Cette hypothèse est reprise par Nguyen [Nguyen, 2009] argumentant que c'est la surface spécifique du matériau qui devient le paramètre le plus important puisque la teneur en eau augmente ou baisse sous l'effet des phénomènes de sorption de molécules d'eau à la surface des pores. La condensation capillaire est alors quasi inexistante. Les C-S-H, de par leur très importante surface spécifique, jouent donc un rôle essentiel. L'auteur distingue ainsi deux domaines distincts : le premier pour les faibles valeurs d'HR où la quantité d'hydrates joue un rôle prépondérant et le deuxième pour les fortes valeurs d'HR, où la porosité est le paramètre le plus important. Ces deux domaines sont séparés par une valeur limite d'HR aux alentours de 44%. Néanmoins, suivant la finesse du réseau poreux qui dépend de la nature du matériau, il est possible que cette humidité relative caractéristique entre les phénomènes de sorption et de condensation ne soit pas tout le temps figée à 44%. Le rayon critique tel qu'il est défini ici traduit alors simplement dans ce cas un changement de morphologie dans la porosité.

IV.A.2 Validations du modèle

Nous avons testé le modèle sur la pâte de ciment CEMI à $E/C=0,5$ (P) ainsi que sur l'ensemble des bétons mis en œuvre pour les essais d'isothermes (bétons B1 et B2, bétons fibrés B1F et B2F et bétons bas pH T1 et T3). Nous avons également considéré 3 isothermes extraites de la littérature dont celles réalisées par Hyvert [Hyvert, 2009] sur un mortier à base de CEMI (référéncé M) ainsi que celles effectuées par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] sur 2 pâtes de ciment CEM I (référéncées CO et C). Les compositions chimiques des ciments utilisés pour la confection du mortier M et des pâtes CO et C sont fournies en Annexe 1, de même que les calculs relatifs aux quantités d'hydrates formés pour l'estimation de ϕ_{C-S-H} . Nous donnons dans le Tableau IV-1 ci-après, les valeurs de perméabilité au gaz de chacun des matériaux considérés pour la modélisation.

	B1	B2	P	B1F	B2F	M	CO	C
Kg ($\times 10^{-17} \text{ m}^2$)	4	5,5	20	5	5	8	13	20

Tableau IV-1 : Valeurs de perméabilité au gaz des matériaux considérés pour la validation du modèle

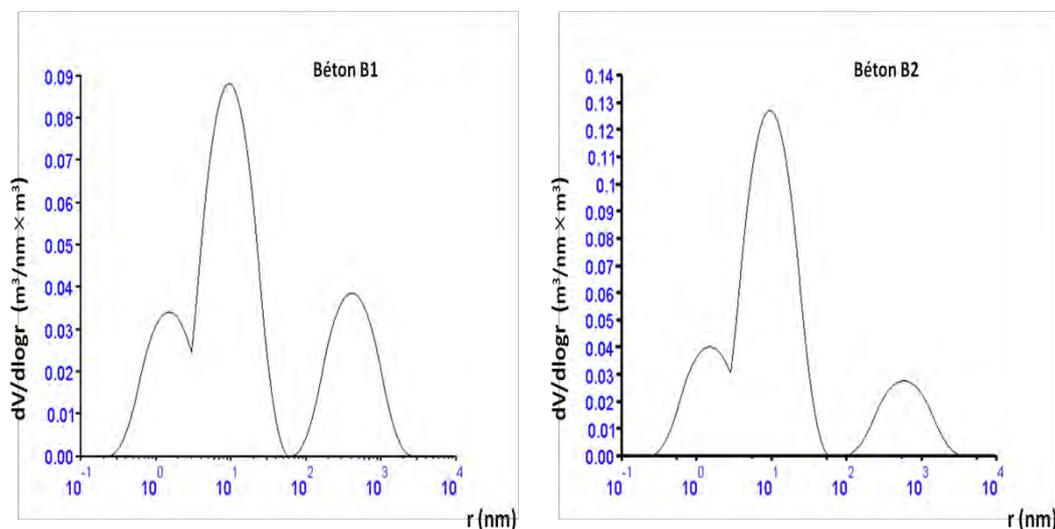
Rappelons que les bétons B1 et B2 mis en œuvre pour les isothermes de sorption d'eau sont issus de gâchées antérieures à notre étude [Camps, 2008]. Le Tableau IV-1 indique que les valeurs de perméabilité au gaz mesurées par Camps sur ces bétons sont plus élevées que celles relevées sur nos propres échantillons (Tableau III-7). Pourtant dans le cas du béton B1, les valeurs de porosité accessible à l'eau sont quasiment identiques même si les masses volumiques sèches présentent un léger écart (Tableau III-3) , probablement à cause d'une teneur en air occlus différente. Nous estimons que les microstructures sont identiques mais que les écarts proviennent uniquement des pores capillaires fortement interconnectés (associés au 3^{ème} mode) qui sont probablement plus nombreux et/ou plus gros sur le béton B1 utilisé pour les isothermes. Concernant le béton B2, des différences sont notées jusque dans les valeurs de porosité accessible à l'eau et de masse volumique sèche. Ceci peut être la conséquence d'une différence au niveau de la microstructure mais il n'est pas impossible que les gros capillaires y jouent également un rôle comme c'est le cas pour le béton B1. La perméabilité au gaz de la pâte de ciment CO a été mesurée par Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 2007b]. Pour la pâte C, nous avons repris les résultats expérimentaux obtenus au LMDC sur un échantillon de même type. Nous garderons la même valeur pour la pâte de ciment P malgré des rapports E/C et des porosités accessibles légèrement différents. La perméabilité au gaz utilisée pour le mortier M a été estimée à partir des résultats extraits de la littérature. Nous nous autorisons à fixer de manière plus ou moins arbitraire la valeur de r_{large} pour les matériaux dont la perméabilité intrinsèque n'est pas connue car l'étude de sensibilité des paramètres du modèle effectuée par la suite montre qu'elle n'influe quasiment pas sur les résultats obtenus.

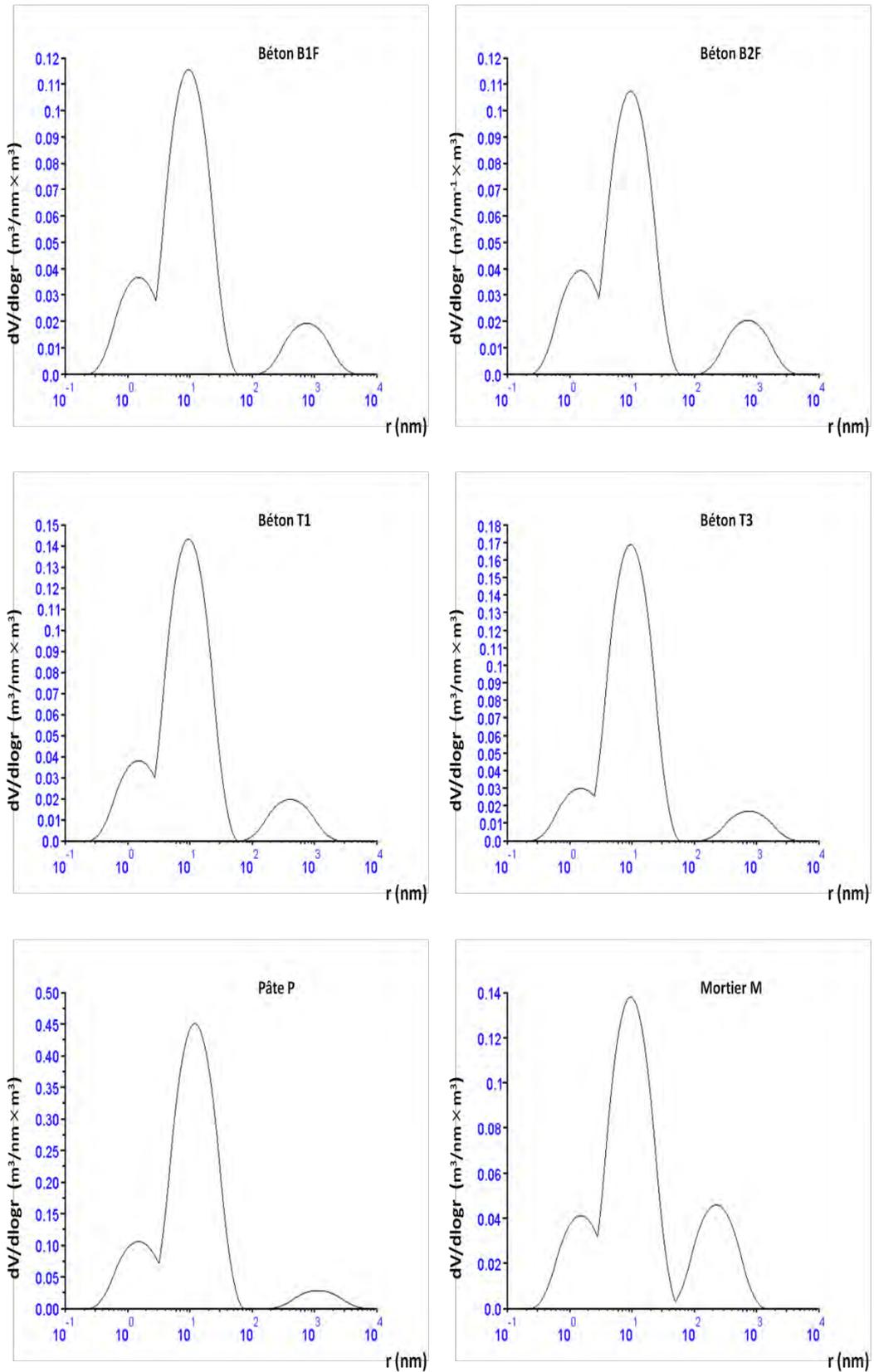
Les valeurs des différents paramètres du modèle pour chacun des 8 matériaux considérés sont données dans le Tableau IV-2 suivant :

	ϕ (%)	r_{C-S-H} (nm)	ϕ_{C-S-H} (%)	r_{moyen} (nm)	ϕ_{moyen} (%)	r_{large} (nm)	ϕ_{large} (%)	δ	r_{cr} (nm)
B1	12,30	1,5	2,70	9,5	6,52	410	3,08	0,4	1,6
B2	14,70		3,00		9,30	580	1,70		
P	45,00		8,50		34,25	1140	2,25		
B1F	12,80		2,90		8,36	750	1,54		
B2F	12,50		3,13		7,74	720	1,63		
T1	15,2		3,04		10,59	750	1,57		
T3	16,20		2,38		12,47	750	1,35		
M	17,20		3,30		10,10	225	3,80		
CO	30,30		9,60		13,70	385	7,00		
C	40,50		9,23		16,92	350	11,34		

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres du modèle pour chacun des matériaux considérés

Nous pouvons alors construire la distribution de taille des pores correspondant à chaque matériau (Figure IV-4) :





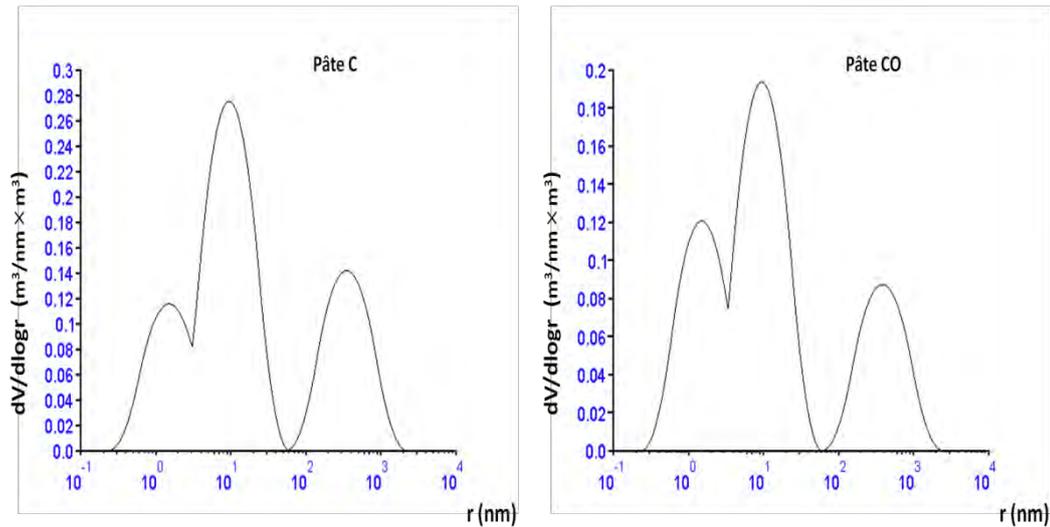


Figure IV-4 : Distributions de taille des pores des matériaux considérés pour la validation du modèle

Les cycles de séchage-humidification obtenus à partir de ces distributions de taille de pores sont présentés sur les Figure IV-5 à Figure IV-14 suivantes où ils sont comparés aux résultats expérimentaux :

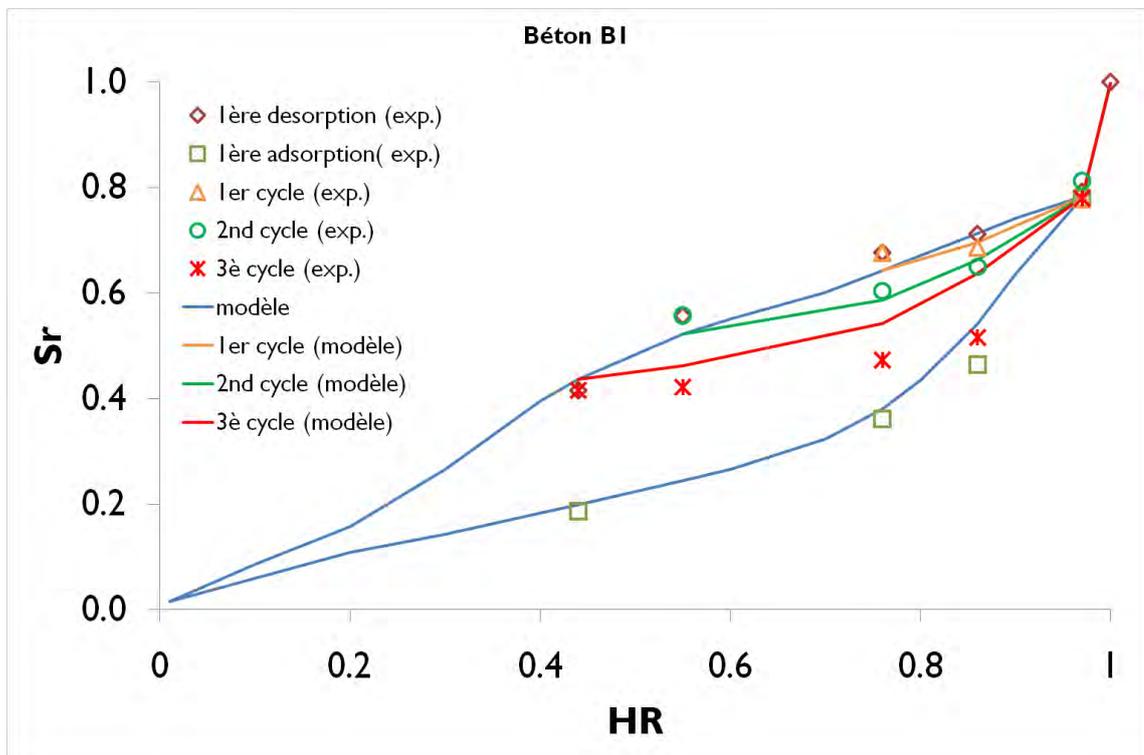


Figure IV-5 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 à 20°C

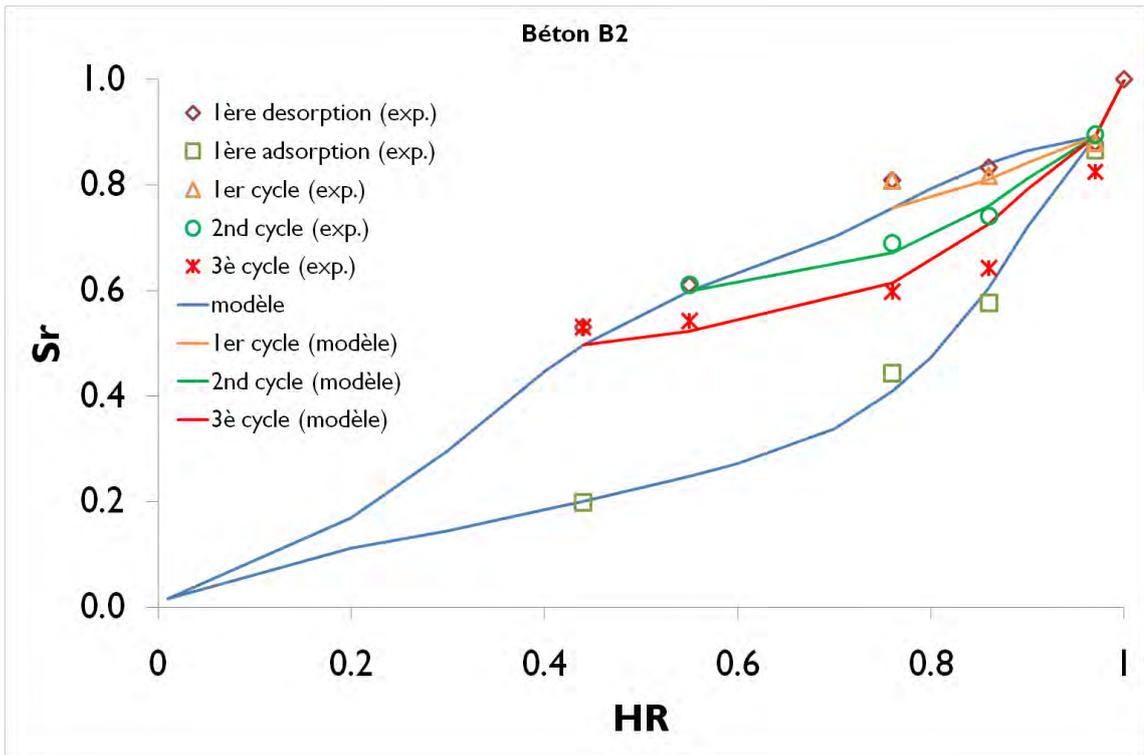


Figure IV-6 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 à 20°C

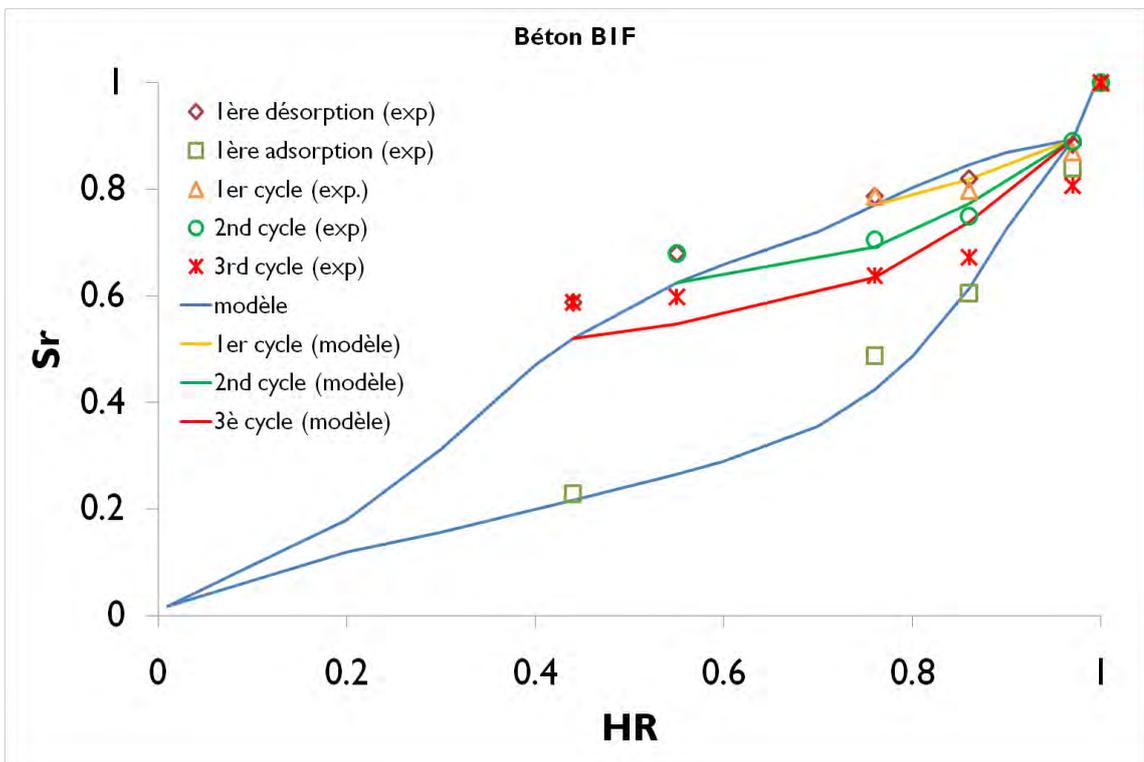


Figure IV-7 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1F à 20°C

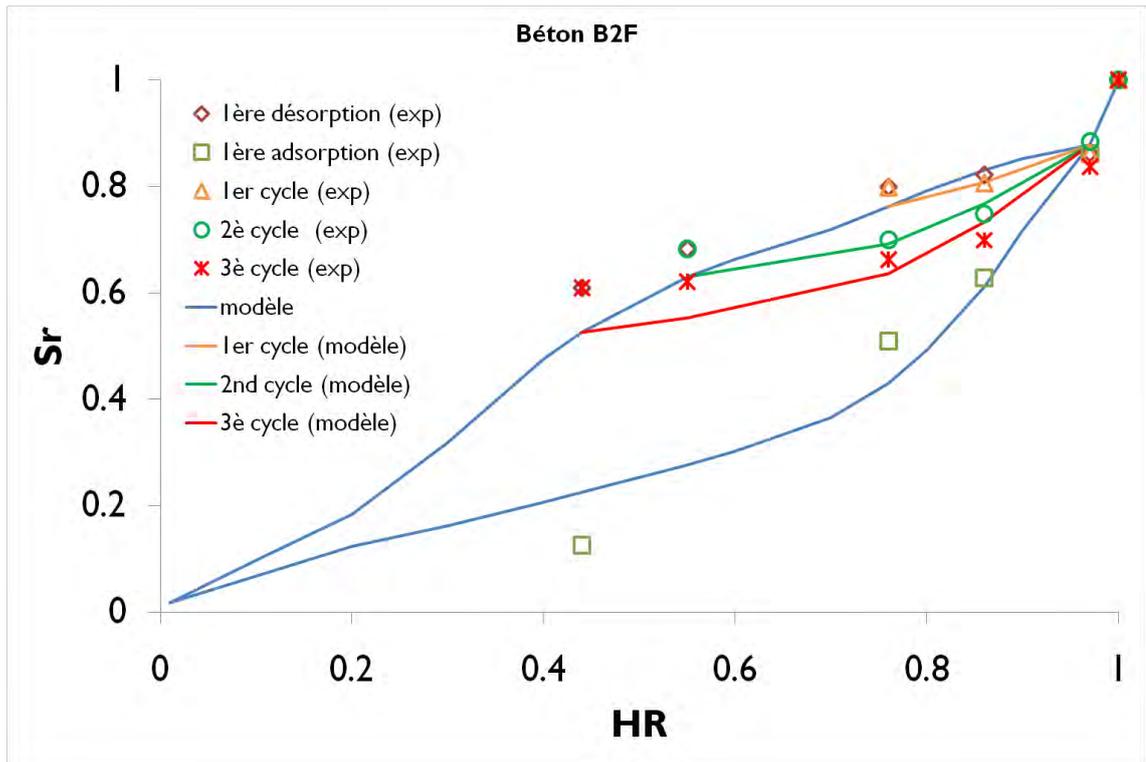


Figure IV-8 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2F à 20°C

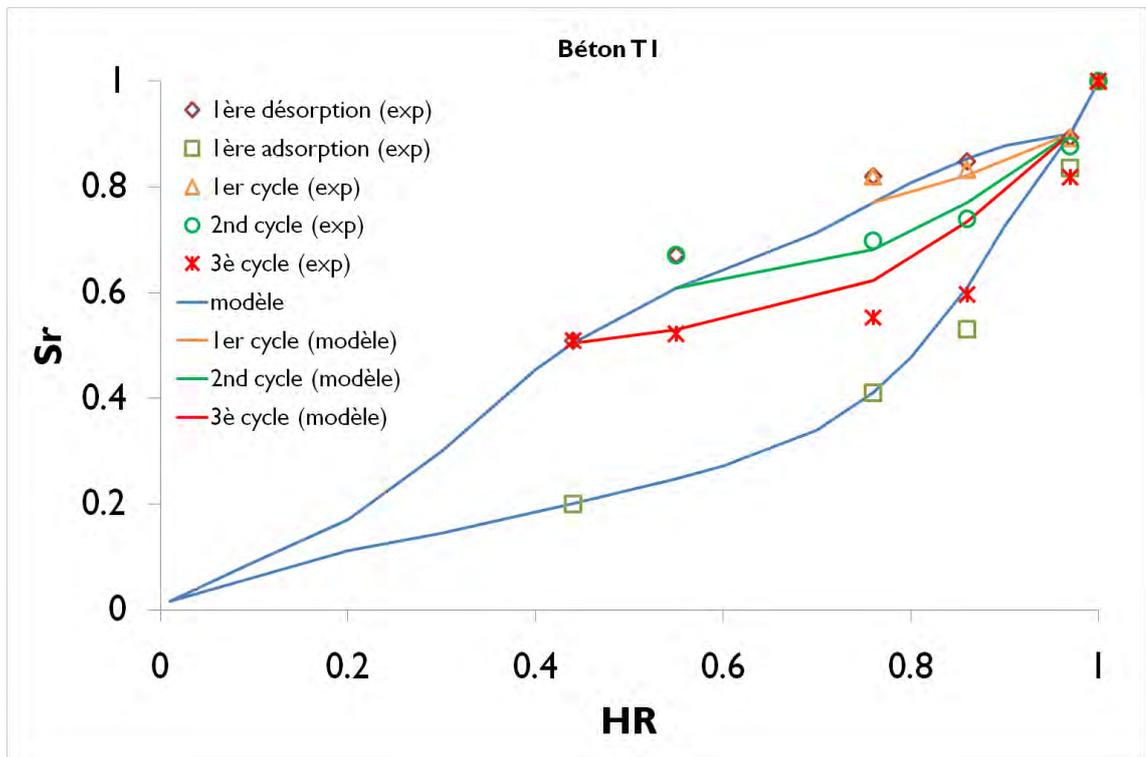


Figure IV-9 : cycles de séchage-humidification sur le béton T1 à 20°C

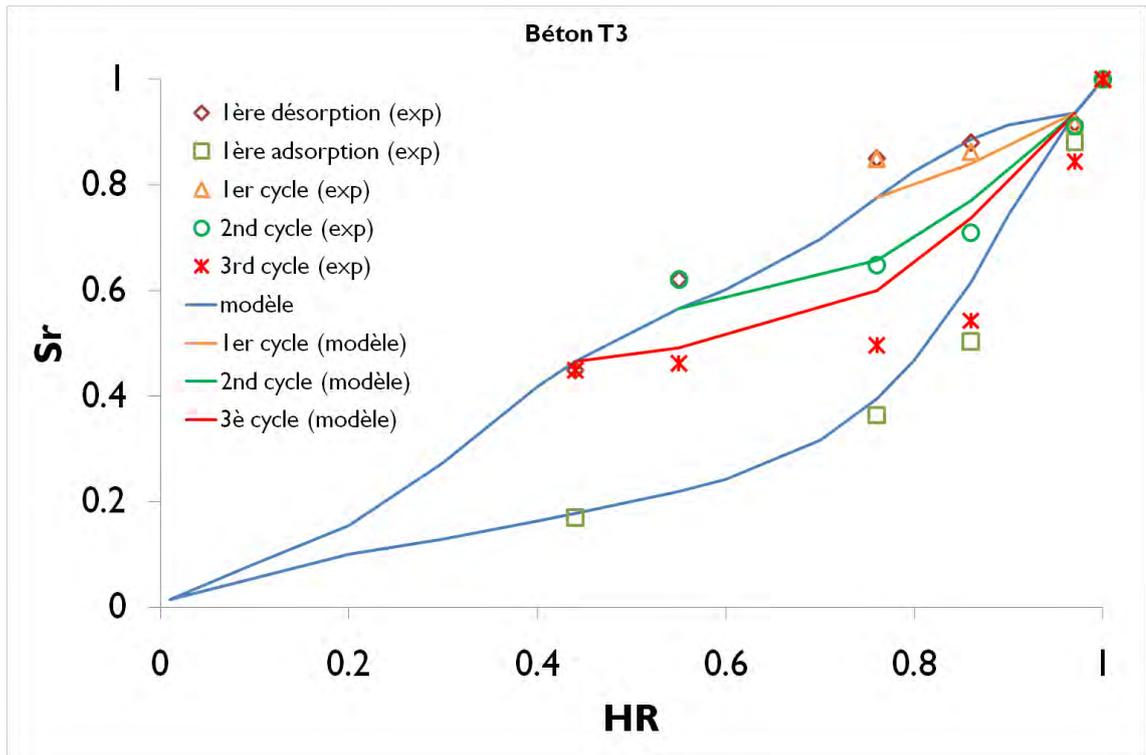


Figure IV-10 : Cycles de séchage-humidification sur le béton T3 à 20°C

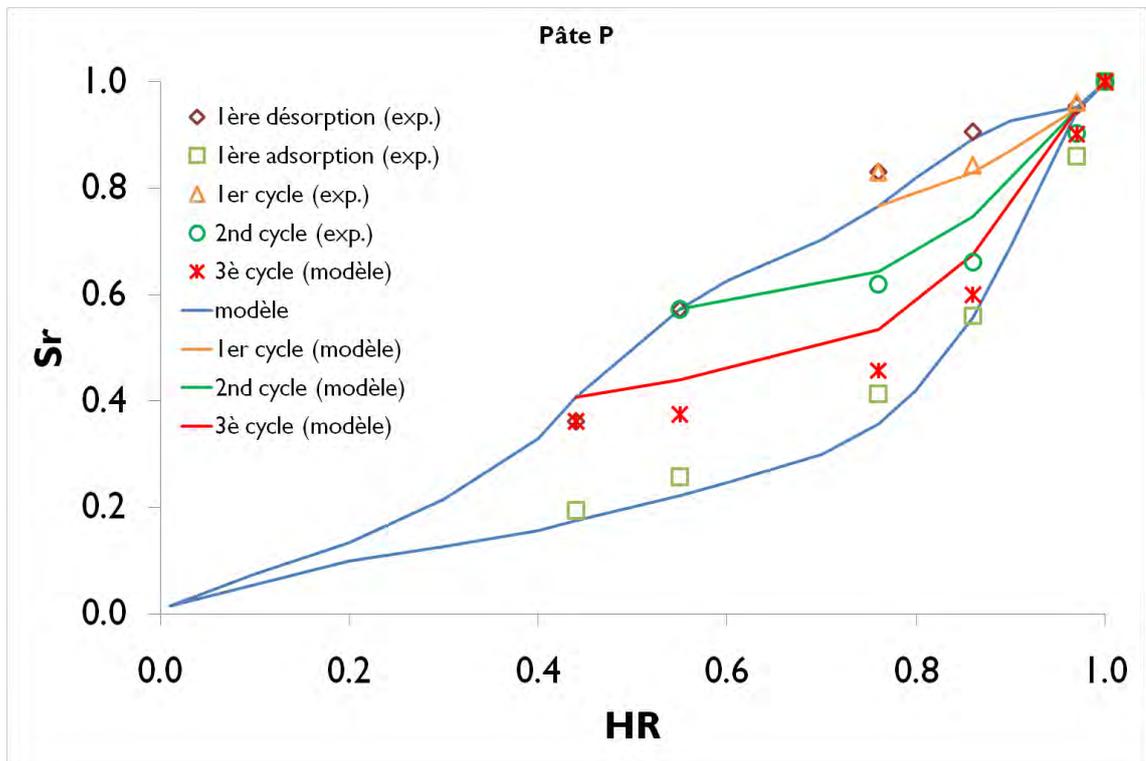


Figure IV-11 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte de ciment à 20°C

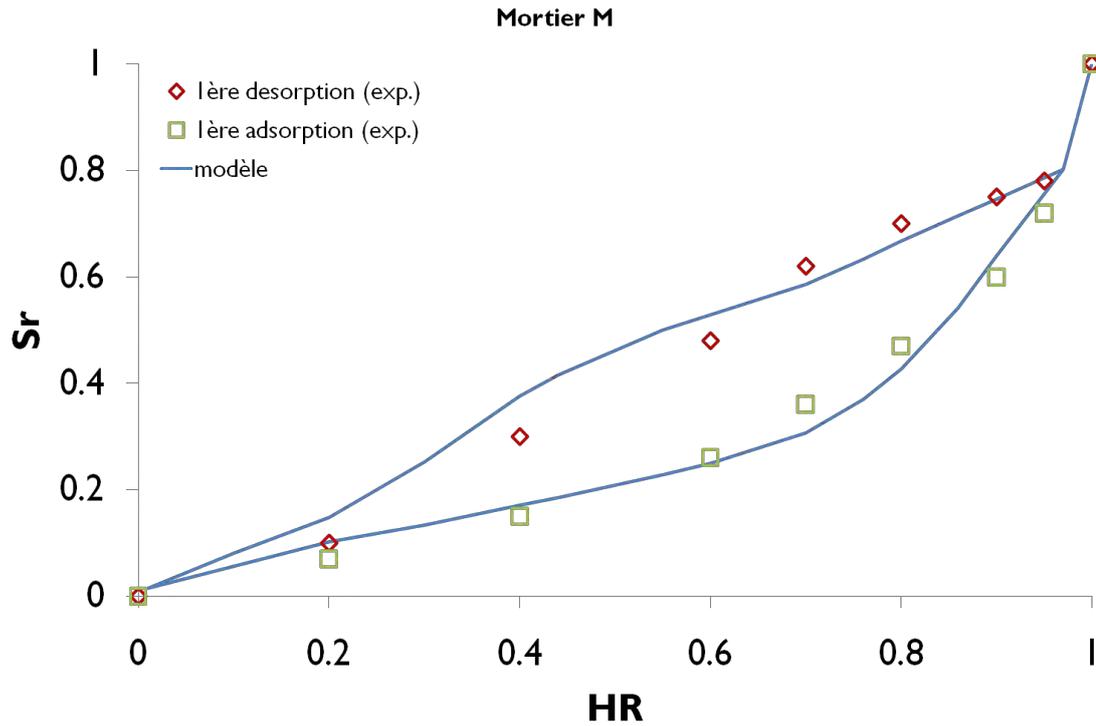


Figure IV-12 : Cycles de séchage-humidification sur le mortier M à 20°C

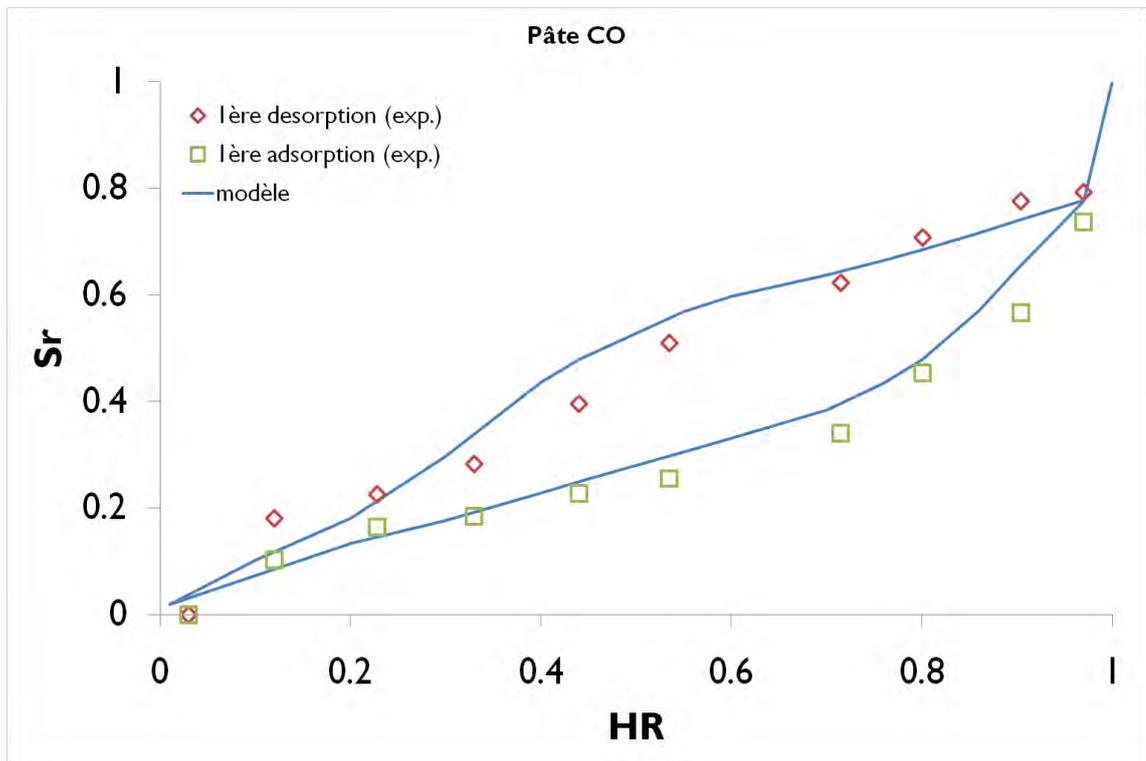


Figure IV-13 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte CO à 20°C

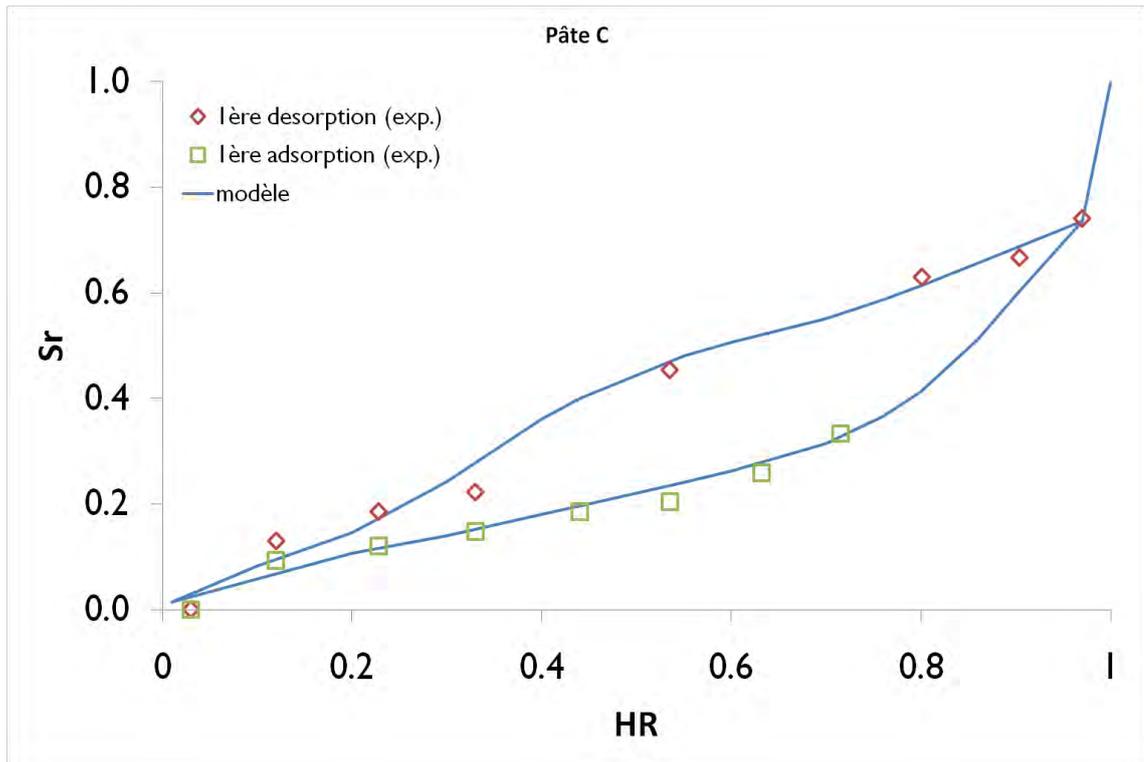


Figure IV-14 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte C à 20°C

IV.A.2.1 Commentaires

La distribution de taille des pores « idéalisée » mise en jeu dans l'étude est construite à partir de données facilement mesurables ou calculables (porosité accessible à l'eau, perméabilité intrinsèque, degré d'hydratation). Les autres données nécessaires sont la composition chimique du ciment ainsi que la formulation du matériau (cas d'un matériau à base de CEMI) ou bien le degré de saturation correspondant à 44% HR sur l'isotherme d'adsorption (cas d'un matériau à base de ciment composé). La distribution est représentée par des fonctions élémentaires qui sont des polynômes de degré 2. Les valeurs modales ($r_{\text{mode},i}$) des rayons sont figées à l'exception de celle du troisième mode associé aux capillaires larges qui est déterminée à partir de la perméabilité intrinsèque (éthanol ou gaz). L'amplitude de chaque mode est également figée afin de limiter le nombre de paramètres de calage. Pour la gestion de l'hystérésis, nous avons proposé une fonction de connectivité du réseau poreux dans laquelle interviennent les caractéristiques géométriques du pore qui ne dépendent en fait que d'un seul paramètre à savoir le rayon critique r_{cr} . Ce dernier définit en quelque sorte la transition entre les pores cylindriques et ceux de forme oblongue appartenant essentiellement aux C-S-H. La valeur de r_{cr} est la même pour l'ensemble des matériaux considérés, soit 1,6 nm. Comme le montrent les Figure IV-5 à Figure IV-14, le modèle reproduit de façon réaliste les isothermes de première désorption et de première adsorption ainsi que les cycles

intermédiaires. On note cependant quelques écarts entre les points expérimentaux et les résultats de la simulation au niveau de la ré humidification lors du troisième cycle. Ceci peut être attribué au fait que l'hypothèse émise concernant la resaturation totale de tous les pores drainés de rayon inférieur ou égal au rayon de Kelvin-Laplace reste forte. Nous pouvons également expliquer les écarts observés par le fait que notre distribution idéalisée de taille des pores puisse surestimer le volume de certaines familles de pores malgré une porosité globale du matériau conservée et aussi une modélisation simplifiée de la forme des pores et de leur connectivité. Ce point là méritera d'être approfondi par la suite.

IV.A.2.2 Etude de sensibilité des paramètres

IV.A.2.2.1 Valeurs centrales des modes r_{C-S-B} , r_{moyen} et r_{large}

De par une accessibilité supposée totale (connectivité égale à 1) des capillaires larges qui constituent le troisième mode poreux, la valeur de r_{large} n'a pas de forte incidence sur les résultats du modèle. Nous pouvons illustrer ceci sur le béton B1 en présentant les résultats obtenus pour 2 valeurs de r_{large} (respectivement 180 nm et 500 nm) différentes de celle calibrée à partir de la valeur de perméabilité intrinsèque (410 nm). Notons que la valeur de 180 nm est celle correspondant au béton B1 issu de nos propres gâchées, d'après la valeur de perméabilité intrinsèque retranscrite au Tableau IV-1. Quant au béton B2 issu de nos gâchées, on trouve une valeur de $r_{large}= 310$ nm contre 580 nm pour celui mis en œuvre pour les isothermes de sorption d'eau.

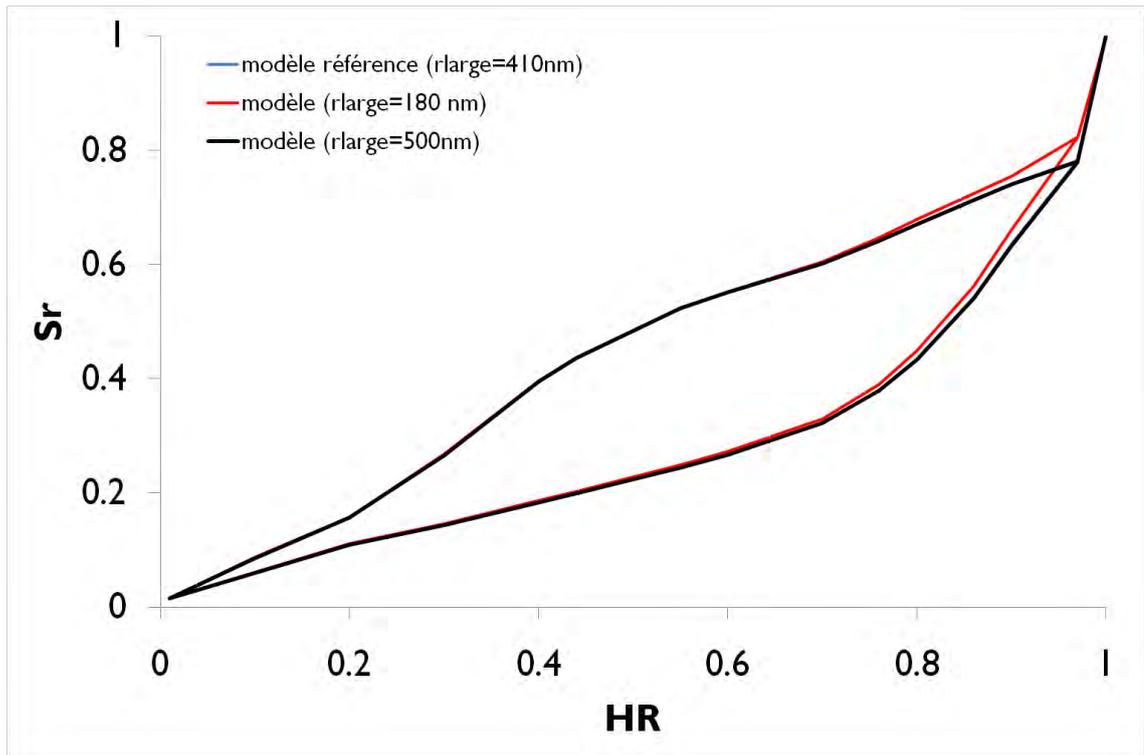


Figure IV-15 : Effets de la variation de r_{large} sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $r_{\text{large}}=180$ et 500 nm)

La modification de la valeur des rayons r_{moyen} et $r_{\text{C-S-H}}$ est par contre plus conséquente sur les résultats du modèle. En effet, en grossissant ces rayons, on contribue à donner plus de volume aux pores capillaires et donc à resaturer le réseau poreux essentiellement aux HR élevées puisque la capillarité est réduite. L'isotherme de première adsorption va donc passer plus bas. Par contre, comme la longueur développée de ces pores capillaire devient plus importante leur connectivité l'est également (d'après la définition de la fonction de connectivité (III-3)). Le drainage du réseau poreux sera par conséquent, plus marqué dès les fortes HR. Ceci est illustré sur la Figure IV-16 où la valeur de $r_{\text{C-S-H}}$ a été déplacée à $2,5$ nm et celle de r_{moyen} déplacée à 15 nm. Notons que les valeurs figées pour le modèle sont respectivement $r_{\text{C-S-H}}=1,5$ nm et $r_{\text{moyen}}=9,5$ nm.

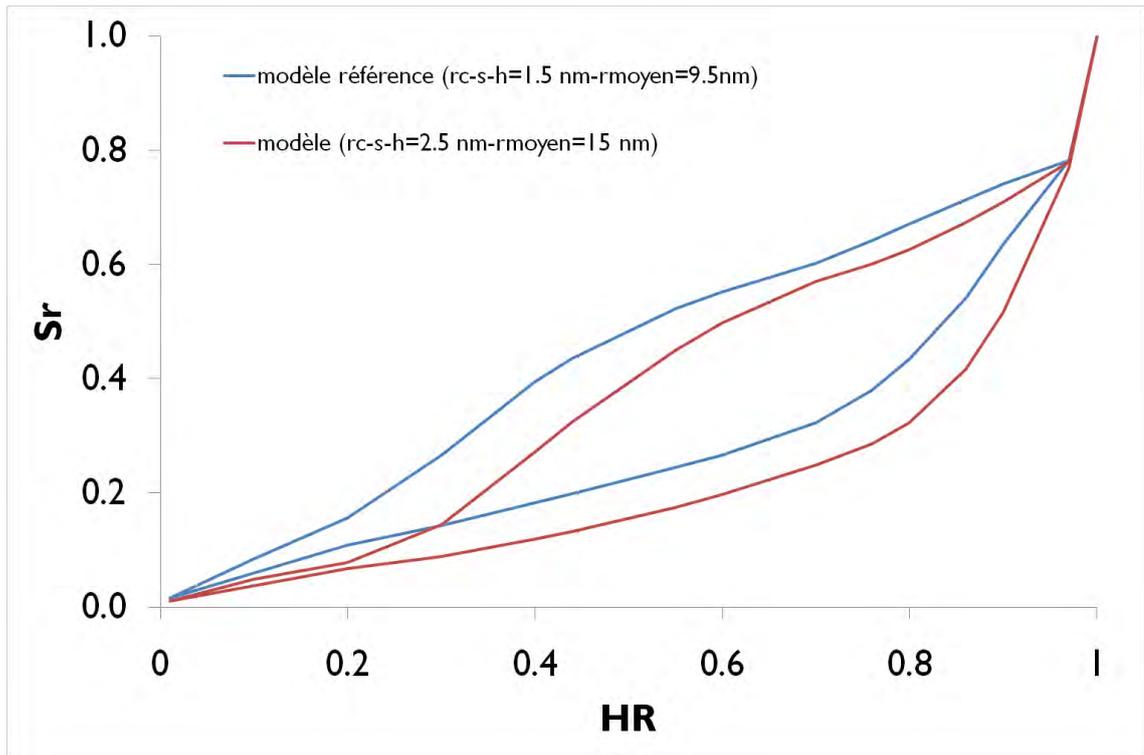


Figure IV-16 : Effets de la variation de r_{C-S-H} et r_{moyen} sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $r_{C-S-H} = 2,5$ nm et $r_{moyen} = 15$ nm)

IV.A.2.2.2 Valeur de l'amplitude δ

Si la valeur de l'amplitude δ est telle que les modes poreux associés respectivement aux pores des C-S-H et aux pores capillaires moyens sont totalement disjoints (c'est le cas lorsque $\delta < 0,2$), l'isotherme va présenter des zones (en terme de taille des pores et donc d'HR) sur lesquelles fonction de connectivité qui dépend de la longueur développée des pores n'évoluera pas, conduisant à des isothermes en forme d'escalier comme il est montré sur la Figure IV-17.

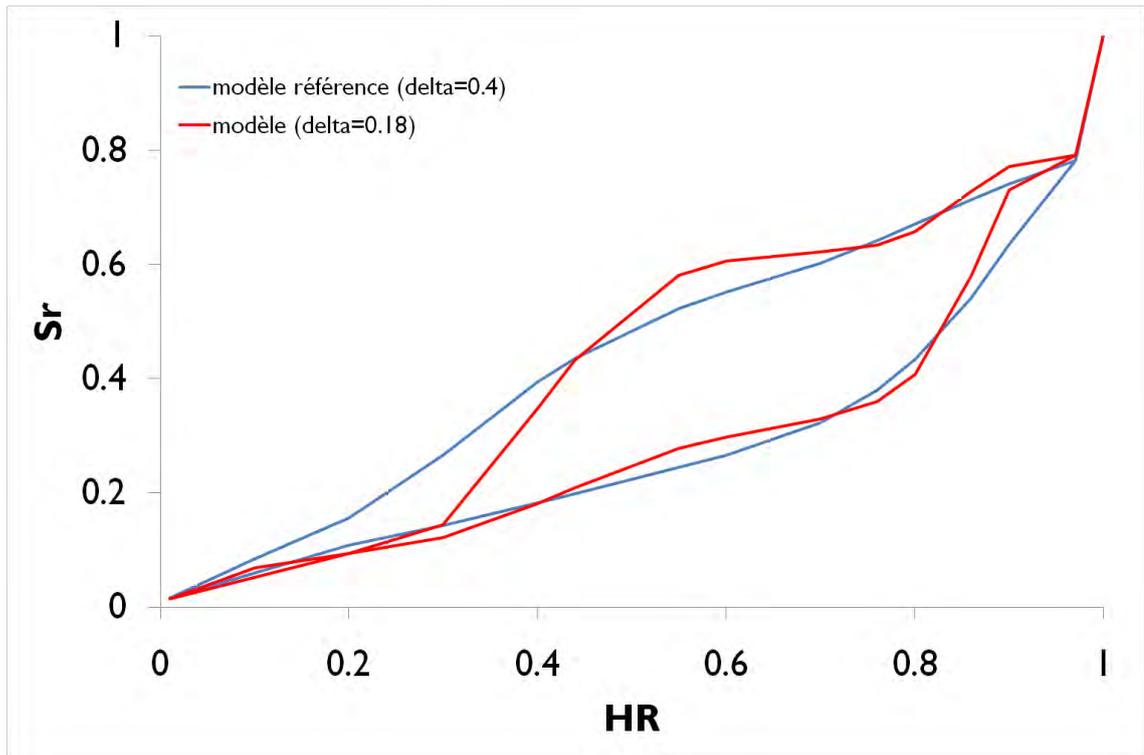


Figure IV-17 : Effet de la variation de δ sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $\delta = 0,18$)

Si au contraire les modes sont plus étalés, leur volume est également plus réparti. Nous avons ainsi une augmentation du volume des pores capillaires larges tandis que celui des pores capillaires moyens est réduit. Ceci engendre une baisse de connectivité de ces derniers puisque que leurs longueurs développées deviennent moins importantes. Par conséquent, le drainage devient moins prononcé aux fortes HR contrairement au cas d'une valeur moins élevée de l'amplitude δ comme le montre la Figure IV-17. De la même façon, le volume des pores les plus fins augmente également. Il en résulte une rétention d'eau jusqu'aux basses HR dans le matériau.

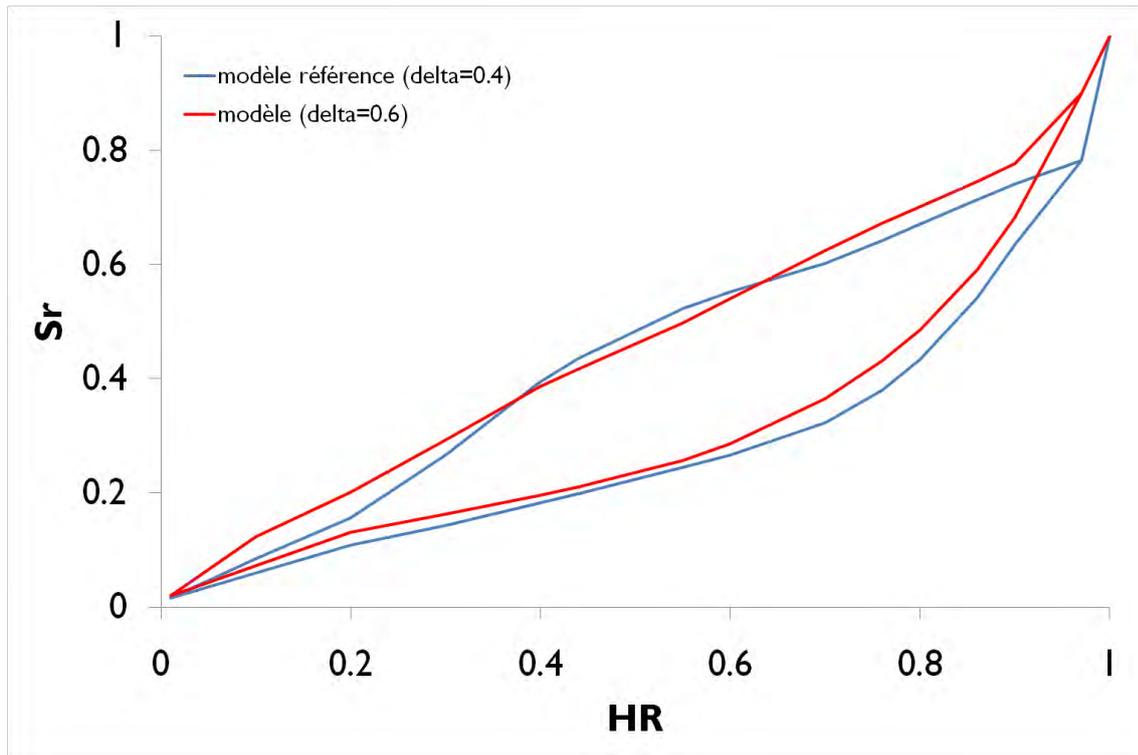


Figure IV-18 : Effet de variation de δ sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $\delta=0,6$)

IV.A.2.2.3 Valeur du rayon critique r_{cr}

La valeur de r_{cr} a été fixée à 1,6 nm par analyse inverse. En choisissant une valeur de r_{cr} plus élevée, on contribue à aplatir davantage les pores fins de forme oblongue (IV-3). Si leur volume reste inchangé, leurs longueurs développées deviennent bien sûr moins importantes. Or d'après la relation (IV-2), ceci entraîne une augmentation de la connectivité des pores capillaires qui en conservant leur géométrie cylindrique malgré le déplacement de r_{cr} , conservent également leurs longueurs développées. L'effet d'hystérésis est donc réduit comme il est montré sur la où r_{cr} est pris égal à 2,5 nm.

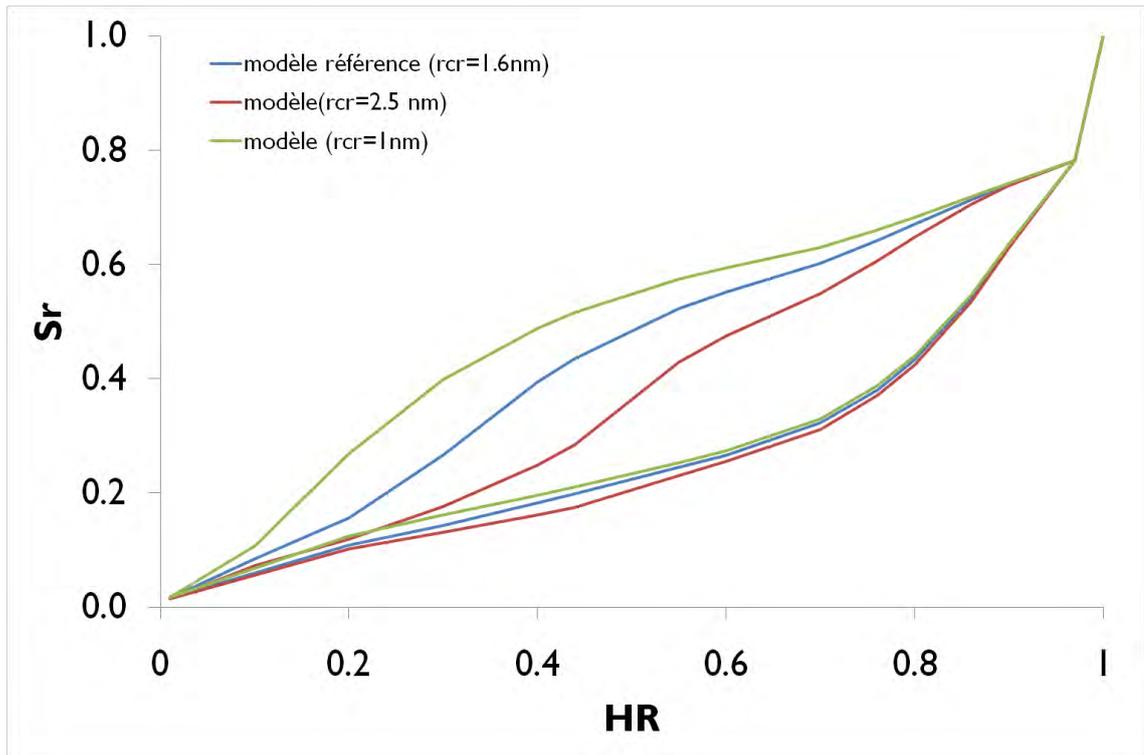


Figure IV-19 : Effet de la variation de r_{cr} sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $r_{cr} = 2,5$ nm et $r_{cr} = 1$ nm)

A l'inverse, une valeur de r_{cr} trop faible entraînerait une rétention d'eau considérable dans le matériau qui ne peut être évacuée qu'aux très faibles HR.

IV.A.2.2.4 Effet du nombre de discrétisations de la distribution de taille des pores

D'après les résultats de simulations présentées sur la Figure IV-20, il semble que ce paramètre n'ait plus aucun effet vis-à-vis des résultats du modèle au-delà d'une valeur de 100 (sur les 3 modes). On peut constater cependant que même pour des valeurs inférieures à 100, l'effet du nombre de discrétisations de la distribution de taille des pores reste très limité. Notons que les résultats montrés précédemment (Figure IV-5 à Figure IV-14) ont été simulés avec une valeur de 500 discrétisations.

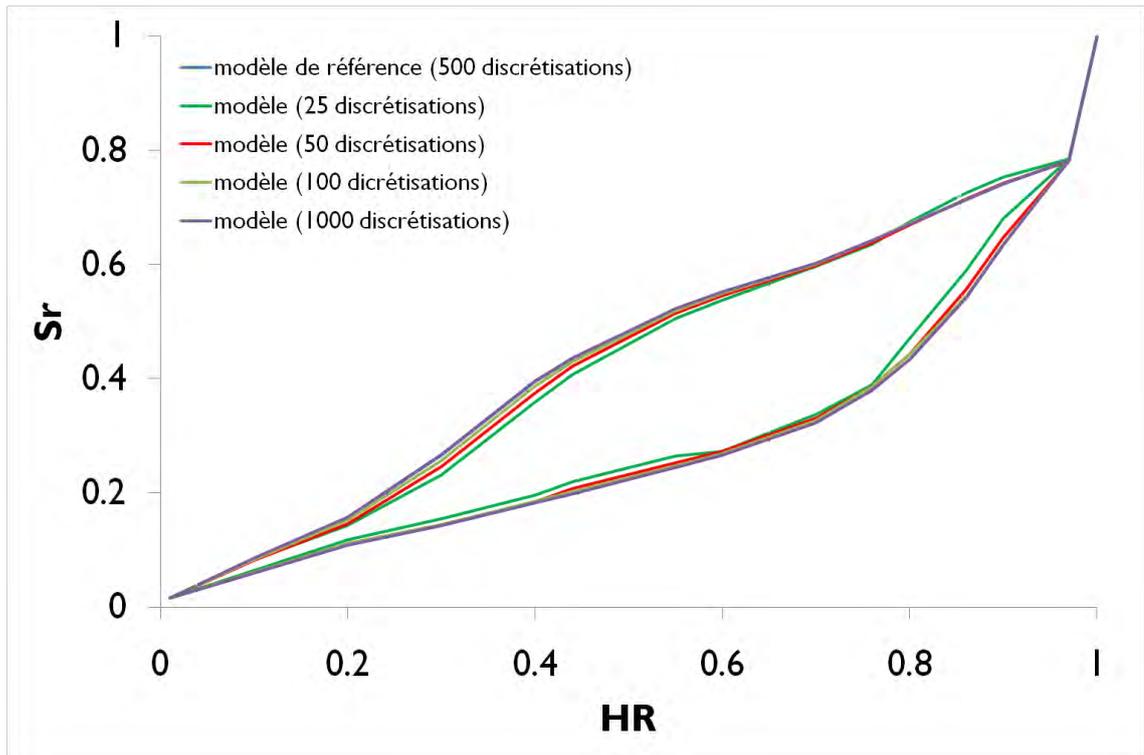


Figure IV-20 : Effet du nombre de discrétisations de la distribution de taille des pores sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec respectivement 25, 50, 100 et 1000 discrétisations)

IV.A.3 Extensions du modèle

IV.A.3.1 Modélisation des isothermes en température

IV.A.3.1.1 Limites des équations précédentes

Le modèle, tel qu'il a été défini, devrait permettre de prédire les isothermes à une température donnée. La température intervient directement dans le modèle à travers les expressions :

- De la masse volumique de l'eau ρ_l (I-16),
- De la tension superficielle σ (I-17),
- Du rayon du condensat capillaire $r_k(h)$ donné par l'équation de Kelvin-Laplace
- Du nombre de couches d'eau adsorbée $n(h)$ donné par la relation (IV-8)

Or, malgré ces différentes considérations relatives à la température, il semble que le modèle dans son état initial, ne parvienne pas à rendre compte des résultats expérimentaux comme en témoignent les Figure IV-21 et Figure IV-22.

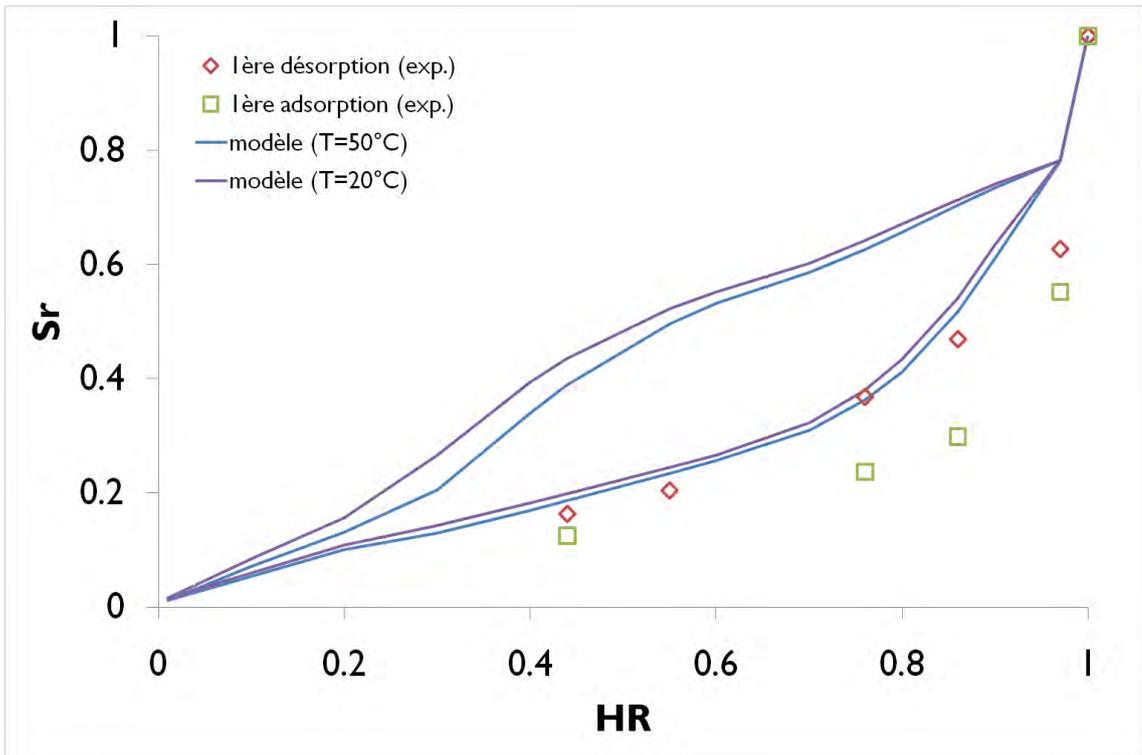


Figure IV-21 : Limites du modèle dans la prédiction des isothermes à $T=50^\circ\text{C}$ sur le béton B1

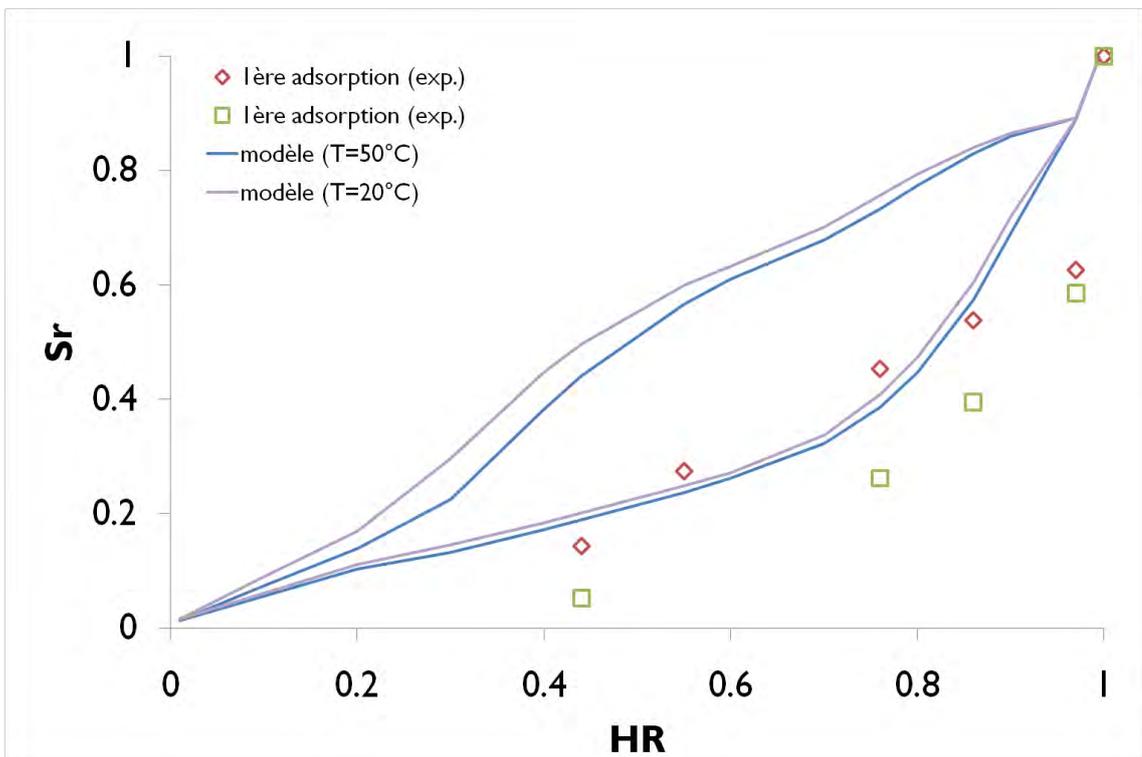


Figure IV-22 : Limites du modèle dans la prédiction des isothermes à $T=50^\circ\text{C}$ sur le béton B2

Le modèle prévoit des isothermes à $T=50^\circ\text{C}$ qui évoluent peu par rapport à celles à $T=20^\circ\text{C}$. Ce problème, assimilable à une sous-estimation du drainage des pores dont les connexions sont réalisées par des pores plus petits, peut avoir plusieurs origines :

- La non prise en compte de l'amplification des modes de transport de l'humidité sous forme vapeur (perméabilité et diffusion) liée à des gradients de pression et de concentration plus importants. Dans le cas de l'eau liquide, on notera également une diminution de la viscosité dynamique. Ces différents facteurs ne peuvent alors que favoriser le drainage de la saturation résiduelle S_{ink} (IV-12). Or ces derniers ne pouvant être directement intégrés dans le modèle, il nous faudrait donc agir sur la connectivité du réseau. D'après l'étude de sensibilité des différents paramètres du modèle qui a été faite précédemment, l'augmentation de la connectivité peut être obtenue en augmentant la valeur du rayon critique r_{cr} et/ou en déplaçant les modes poreux vers le domaine des pores plus larges.
- La non prise en compte de l'augmentation de la perméabilité intrinsèque. [DalPont, 2004] en citant [Schneider et Herbst, 1989] rapporte en effet qu'une élévation de température entraîne une augmentation de la perméabilité, dans le sens que les microfissures qui se forment au sein du béton sont élargies par la pression du gaz qui augmente. Les résultats obtenus par Poyet [Poyet, 2009] confirment ceci. En effet, sur un béton de même formulation que notre béton B1, l'auteur mesure respectivement à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $T=80^{\circ}\text{C}$, des perméabilités intrinsèques au gaz (azote) de $2,0 \times 10^{-17}$ et de $4,2 \times 10^{-17} \text{m}^2$. Poyet met cependant également en évidence, une évolution de la porosité accessible à l'eau avec la température, correspondant à une dessiccation au gel de silice. Il observe que la porosité varie de 10,7% à 12% lorsque la température passe de $T=30^{\circ}\text{C}$ à $T=80^{\circ}\text{C}$. Par contre, à l'issue d'un séchage à $T=105^{\circ}\text{C}$, une valeur identique à la nôtre, soit 12,3% est obtenue. Etant donné que la porosité accessible à l'eau que nous avons prise en compte est celle obtenue après un séchage à $T=105^{\circ}\text{C}$ des échantillons, conformément au protocole AFPC-AFREM [AFPC, 1997], nous pouvons supposer qu'elle n'évolue pas jusqu'à une certaine température que nous prendrons par commodité égale à 100°C . Par contre, pour tenir compte de l'évolution de la perméabilité intrinsèque à travers le modèle, il nous faudrait reconsidérer le troisième mode poreux de notre distribution « idéalisée » de taille de pores, calibré justement à partir de cette donnée.
- La surestimation de la quantité d'eau adsorbée lorsque la température augmente. En effet, comme nous pouvons le constater sur les Figure IV-21 et Figure IV-22, les isothermes de première adsorption à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $T=50^{\circ}\text{C}$ simulées à partir du modèle sont quasiment les mêmes. Or, il a été mentionné dans la synthèse bibliographique qu'étant exothermique, le processus d'adsorption se retrouve entravé par l'élévation de la température à l'inverse du

processus de désorption [Poyet, 2009]. Une correction allant dans ce sens devrait donc être apportée au niveau de la relation (IV-8). Par ailleurs, la valeur de 855 mise en jeu dans l'expression de la constante BET (IV-10) et empruntée à Xi *et al.* [Xi *et al.*, 1994] semble être remise en cause par ces auteurs dans le cas de températures élevées.

A l'issue de ce constat, les modifications à apporter au modèle concernent à la fois, la distribution « idéalisée » de taille des pores mais également la gestion de l'hystérésis.

IV.A.3.2 Modifications proposées au niveau du modèle pour la prédiction des isothermes en température

Ishida *et al.*, [Ishida *et al.*, 2007][Maekawa *et al.*, 2009] à travers l'approche qu'ils ont proposée n'ont également pas pu modéliser correctement les isothermes en température, sur la seule considération de la variation de température à travers les expressions de la masse volumique de l'eau, de la tension interfaciale liquide-vapeur ou du rayon de Kelvin-Laplace. Ils ont alors décidé de faire évoluer leur degré de saturation résiduel à l'origine de l'hystérésis, en le multipliant par un facteur compris entre 0 et 1, et qui évolue en fonction de la température mais également de l'humidité relative.

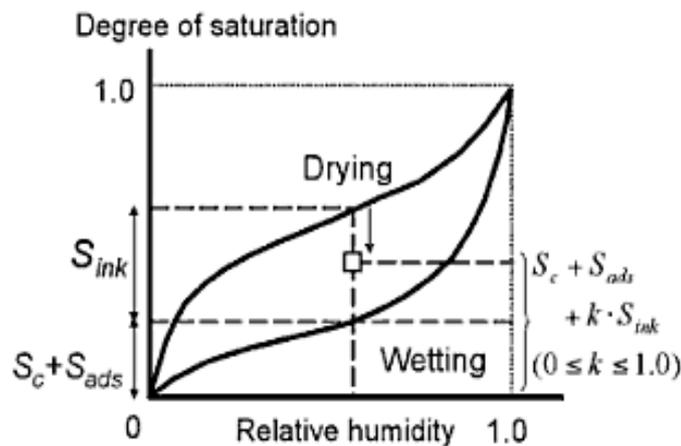


Figure IV-23 : Prise en compte de l'évolution de l'hystérésis en fonction de l'humidité relative et de la température d'après [Ishida *et al.*, 2007][Maekawa *et al.*, 2009]

En ce qui nous concerne, les différentes modifications à apporter au niveau de notre modèle ont été évoquées dans le paragraphe précédent. Elles consistent en :

- La réévaluation du troisième mode poreux pour considérer l'évolution de la perméabilité intrinsèque.
- L'amélioration de la connectivité du réseau poreux lors du drainage en température.

- La diminution plus significative du nombre de couches d'eau adsorbées en température.

IV.A.3.2.1 Réévaluation du troisième mode poreux

Rappelons que la porosité ϕ_{large} correspondant à ce troisième mode poreux est estimée à partir de la chute de l'isotherme de désorption aux fortes HR. Quant au rayon moyen r_{large} , il est calibré via la valeur de la perméabilité intrinsèque même si au final, la valeur de ce dernier influe relativement peu les résultats obtenus. Avec l'augmentation de la température, on peut constater sur les Figure IV-21 et Figure IV-22 que la chute de l'isotherme aux fortes HR est plus prononcée (étant dans l'hypothèse que la porosité globale n'est pas affectée) ; ce qui paraît compatible avec l'évolution de la perméabilité. Ne disposant pas des valeurs de cette dernière à $T=50$ et 80°C , nous ferons une réévaluation du troisième mode poreux en conservant la valeur de r_{large} estimée à $T=20^\circ\text{C}$ (Tableau IV-2) car nous avons vu que son impact sur l'isotherme était peu important mais en modifiant la porosité ϕ_{large} relativement aux nouvelles valeurs de la chute de l'isotherme de désorption.

IV.A.3.2.2 Amélioration de la connectivité au niveau des pores capillaires

Nous avons montré à travers l'étude de sensibilité des différents paramètres du modèle que le rayon critique permet d'augmenter la connectivité des pores capillaires. La modification du rayon critique r_{cr} permet d'un point de vue numérique d'améliorer la connectivité des pores capillaires tout simplement en réduisant celle des pores fins. En effet, comme il a été expliqué précédemment, plus r_{cr} augmente et plus les pores oblongues sont aplatis (IV-3). Leurs longueurs développées devenant par conséquent moins importantes, leur connectivité l'est également. La question se pose alors de savoir si une reconfiguration des dimensions des pores oblongues peut refléter une certaine réalité physique (par exemple une évolution de la microstructure des C-S-H pour les températures considérées) ou si cela reste une démarche permettant simplement d'ajuster le modèle. Quoiqu'il en soit, par analyse inverse nous constatons qu'il est nécessaire de déplacer le rayon critique à 2,5 nm à la fois pour 50°C et 80°C (contre 1,6 nm à 20°C).

Par ailleurs, nous avons également grossi le rayon r_{moyen} à 11 nm (contre 9,5 nm initialement) pour $T=50^\circ\text{C}$ et à 15 nm pour $T=80^\circ\text{C}$ puisque le décalage de r_{cr} n'a pas été suffisant pour améliorer la connectivité des pores capillaires. Précisons que le grossissement de r_{moyen} permet d'augmenter le volume de ces pores capillaires et par conséquent leurs longueurs développées desquelles dépend la connectivité (IV-2). Cette nécessité traduit soit une évolution réelle de la microstructure avec la température, soit une insuffisance dans les

théories actuelles de la capillarité et de l'adsorption en température. Dans le but de sonder cette dernière possibilité nous proposons dans le paragraphe suivant de modifier assez significativement les relations d'adsorption en température.

Nous résumons ci-après, les valeurs des différents paramètres relatifs aux distributions de taille des pores des bétons B1 et B2 respectivement pour T=50 et 80°C.

T=50°C									
	Porosité (%)	r _{C-S-H} (nm)	Φ _{C-S-H} (%)	r _{moyen} (nm)	Φ _{moyen} (%)	r _{large} (nm)	Φ _{large} (%)	δ	r _{cr} (nm)
B1	12,30	1,5	2,70	11	5,05	410	4,55	0,4	2,5
B2	14,70		3,00		6,26	580	5,44		
T=80°C									
B1	12,30	1,5	2,70	15	3	410	6,60	0,4	2,5
B2	14,70		3,00		7,95	580	3,75		

Tableau IV-3 : Evolutions des paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores des bétons B1 et B2 avec l'augmentation de la température.

IV.A.3.2.3 Diminution plus significative du nombre de couches d'eau adsorbée

Afin de diminuer de manière plus conséquente le nombre de couches d'eau adsorbée par rapport à ce que prévoit la relation (IV-8) lorsque la température augmente, nous continuerons à utiliser cette relation (dans laquelle la température intervient déjà) mais en la corrigeant à l'aide d'un facteur λ qui a priori n'évolue pas entre 50 et 80°C. En effet pour ces 2 températures, une même valeur de $\lambda=0,6$ permet de restituer l'isotherme de première adsorption ($\lambda = 1$ à 20°C). Cette dernière modification s'avère effectivement relativement efficace, ainsi, on obtient les cycles de séchage-humidification simulés via le modèle à T=50 et 80°C qui sont donnés ci-après :

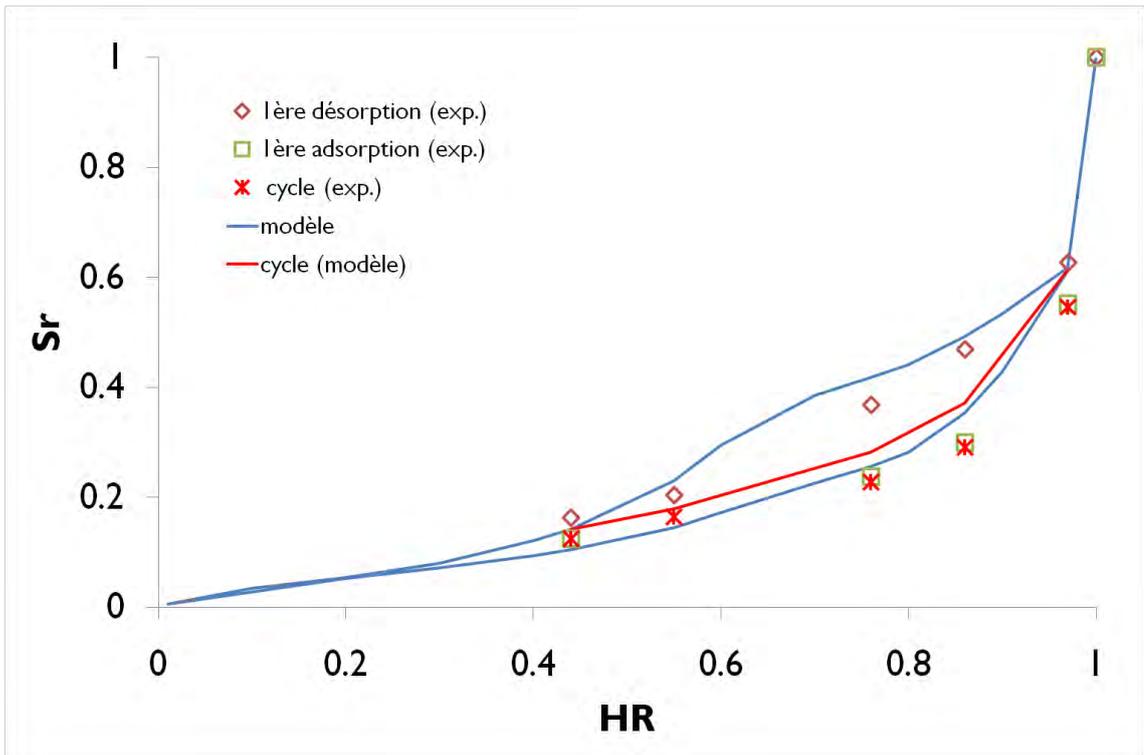


Figure IV-24 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 (T=50°C)

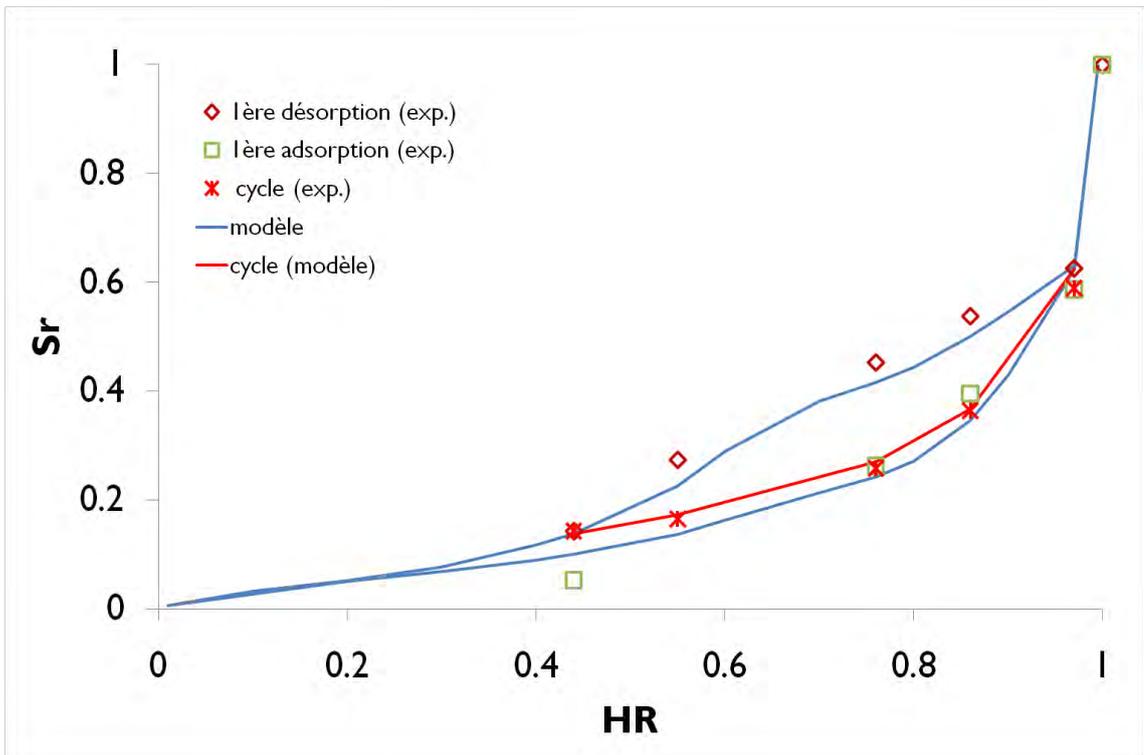


Figure IV-25 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 (T=50°C)

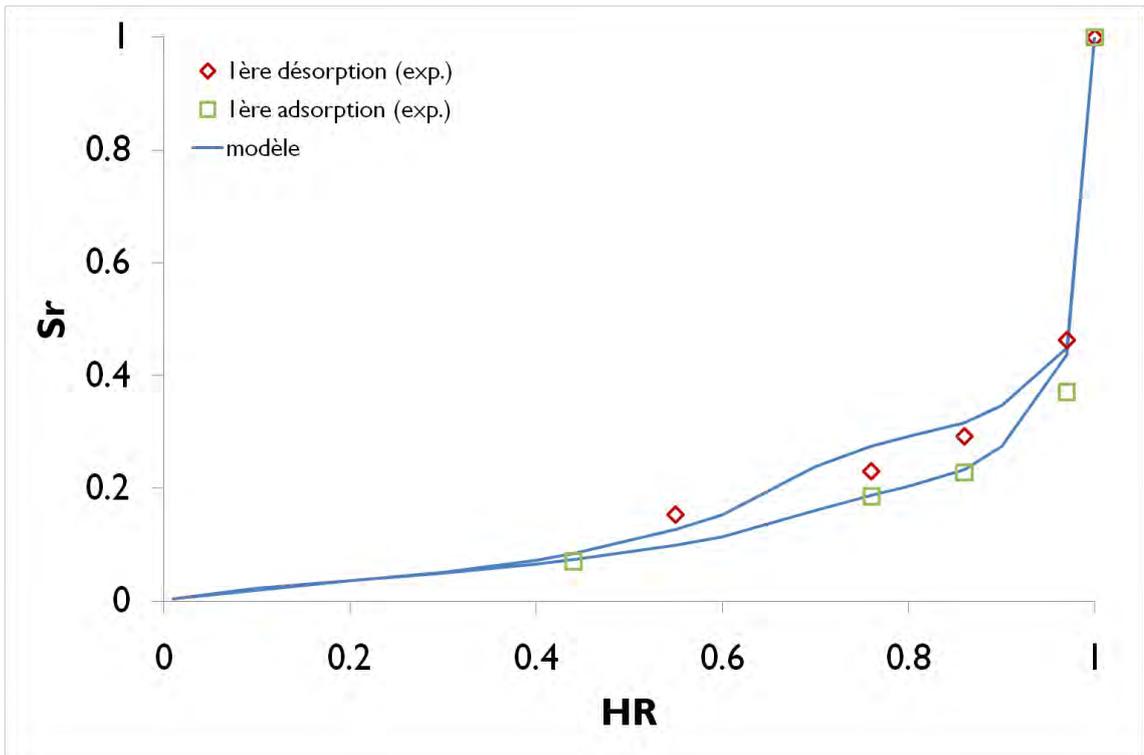


Figure IV-26 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 (T=80°C)

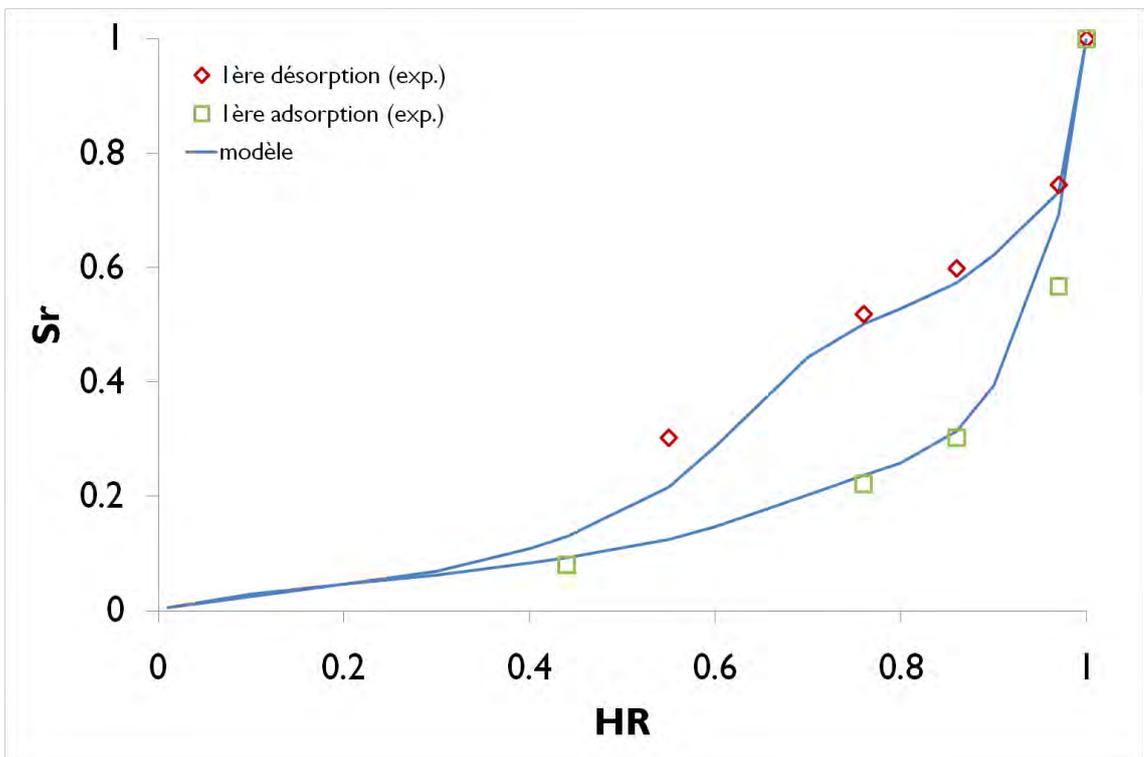


Figure IV-27 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 (T=80°C)

Notons qu'au lieu de considérer un coefficient λ pour corriger le nombre de couches d'eau adsorbées prévu par le modèle BET, on aurait également pu mettre en œuvre d'autres formes plus évoluées de ce modèle BET comme le modèle GAB ou le modèle de Pickett

[Pickett, 1945] qui semblent être mieux adaptées pour la prise en compte de l'effet de la température sur le mécanisme d'adsorption. Néanmoins, ces différentes approches présentent l'inconvénient de mettre en jeu plusieurs paramètres d'ajustement. Leur intérêt pratique réside donc notamment dans le calage d'isothermes expérimentales.

IV.A.4 Modélisation des isothermes sur matériaux lixiviés

IV.A.4.1 Rappel des résultats expérimentaux

Les modifications microstructurales constatées sur notre pâte de ciment à l'issue de la lixiviation ont été :

- L'augmentation de la porosité accessible à l'eau (passant de 45% à 70%).
- La création de nouveaux modes poreux au sein de la porosité capillaire. Ceci se répercute sur l'isotherme de première désorption par un drainage plus prononcé du réseau poreux dès les fortes HR. Quant à l'isotherme d'adsorption, elle passe plus bas par rapport à celle de la pâte saine.
- La conservation globale du mode et du volume poreux des C-S-H même si ces derniers sont décalcifiés.

IV.A.4.2 Modifications proposées au niveau du modèle

Afin de transposer le modèle au cas des matériaux lixiviés, il est nécessaire de faire évoluer la distribution « idéalisée » de taille des pores. Comme évolution, nous proposons de déplacer le mode poreux associé aux pores capillaires moyens (centré autour de 9,5 nm) vers les pores plus gros conformément aux observations expérimentales. Compte tenu du modèle de connectivité que nous avons proposé, ceci conduit à une augmentation simultanée de leur connectivité et par conséquent à une diminution de l'hystérésis de l'isotherme. Concernant le mode poreux associé aux capillaires larges, une modification vis-à-vis de la valeur de la porosité ϕ_{large} s'impose puisque la chute initiale de l'isotherme a évolué, de même que la porosité accessible à l'eau. Ayant d'une part, fait l'hypothèse que c'est ce troisième mode poreux qui gère la perméabilité du matériau saturé et étant donné d'autre part que la perméabilité au liquide mesurée à l'éthanol est la même que celle mesurée au gaz, la correction apportée à la valeur de ϕ_{large} est indispensable puisqu'il a été vérifié expérimentalement que la perméabilité intrinsèque évolue avec la dégradation [Perlot, 2005], [Camps, 2008], [Cassagnabère et Verdier, 2009]. N'ayant pas effectué des mesures de

perméabilité sur la pâte lixiviée, nous décidons de garder la même valeur de r_{large} que sur la pâte saine ($r_{\text{large}}=1140\text{nm}$) puisqu'il a été montré qu'elle n'influe quasiment pas sur les résultats de la modélisation. Enfin, conformément à ce qui a été observé expérimentalement, nous n'apporterons aucune modification au rayon moyen du mode attribué aux C-S-H.

Par analyse inverse, une valeur de $r_{\text{moyen}}=30\text{ nm}$ nous a permis de restituer l'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement (Figure IV-28), ce qui n'est pas le cas pour l'isotherme de désorption. Ceci s'explique par une connectivité des pores capillaires qui demeure insuffisante malgré cette modification. Ne pouvant plus agir sur la valeur de r_{moyen} vis-à-vis de la restitution de l'isotherme de première adsorption, il nous reste comme solution d'augmenter la valeur du rayon critique r_{cr} , initialement fixée à 1,6 nm. Or, comme il a été déjà mentionné, la modification du rayon critique revient en fait à reconfigurer les dimensions des pores oblongues (IV-3). D'après les résultats d'essais de porosimétrie au mercure (Tableau III-12), il a été constaté que la surface spécifique de la pâte augmente après la lixiviation. En effet, bien que le volume des pores des C-S-H reste globalement inchangé, ces derniers deviennent plus fins à cause du retrait de décalcification qui engendre une densification de la microstructure des C-S-H par un rapprochement des feuillettes. Ainsi, le fait de devoir aplatir davantage les pores oblongs est tout à fait compatible avec la réalité physique, ce qui correspondait à la démarche adoptée. La valeur adéquate de r_{cr} obtenue par analyse inverse, est de 4,5 nm dans le cas de notre pâte lixiviée (Figure IV-29).

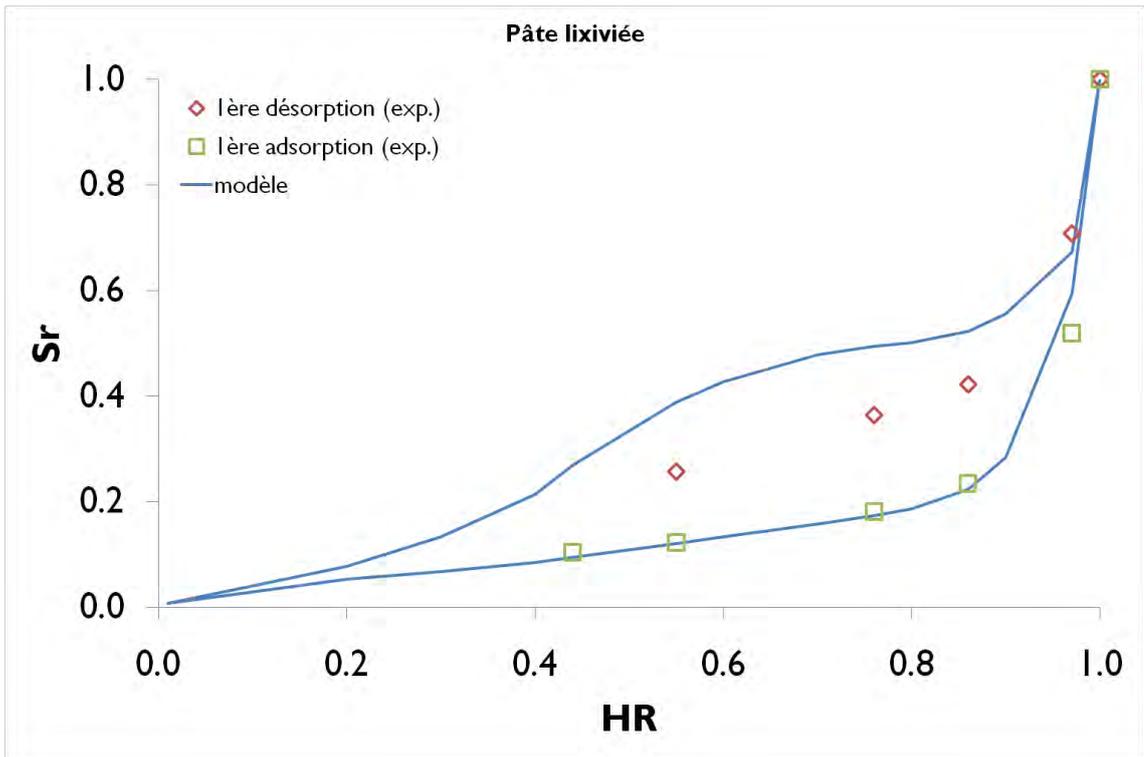


Figure IV-28 : Cycle de séchage-humidification obtenu pour une valeur de $r_{moyen} = 30\text{nm}$ et $r_{cr} = 1,6\text{nm}$

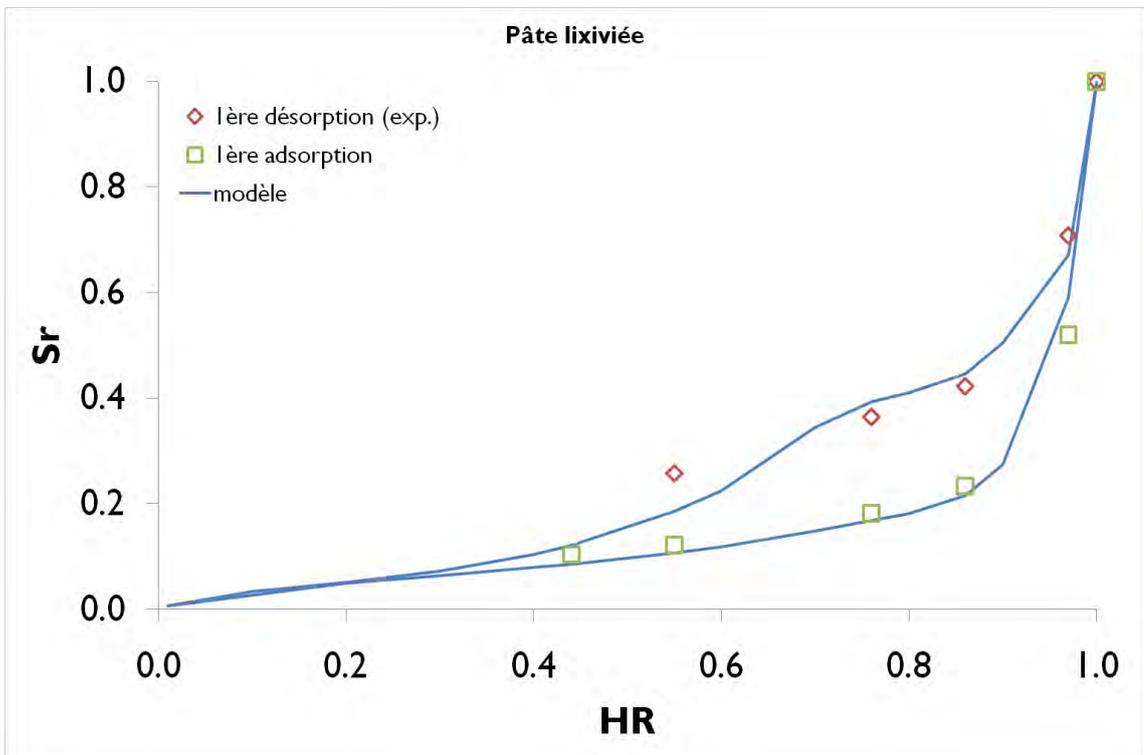


Figure IV-29 : Cycle de séchage-humidification obtenu pour une valeur de $r_{moyen} = 30\text{nm}$ et $r_{cr} = 4,5\text{nm}$

Nous donnons dans le Tableau IV-4 ci-après, les évolutions des différents paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores de la pâte après la dégradation. Elles sont représentées graphiquement sur la Figure IV-30. Notons que les résultats de porosimétrie mercure effectués sur pâte lixiviée (Figure III-39) font état de la création de 2 nouveaux modes se chevauchant avec des rayons d'accès situés respectivement aux alentours de 20 nm et de 125 nm.

	Porosité (%)	r_{C-S-H} (nm)	ϕ_{C-S-H} (%)	r_{moyen} (nm)	ϕ_{moyen} (%)	r_{large} (nm)	ϕ_{large} (%)	δ	r_{cr} (nm)
Pâte saine	45,00	1,5	8,50	9,5	34,25	1140	2,25	0,4	1,6
Pâte lixiviée	70,00		8,50	30	40,50	1140	21,00		4,5

Tableau IV-4 : Evolutions des paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores de la pâte de ciment P à l'issue de la lixiviation

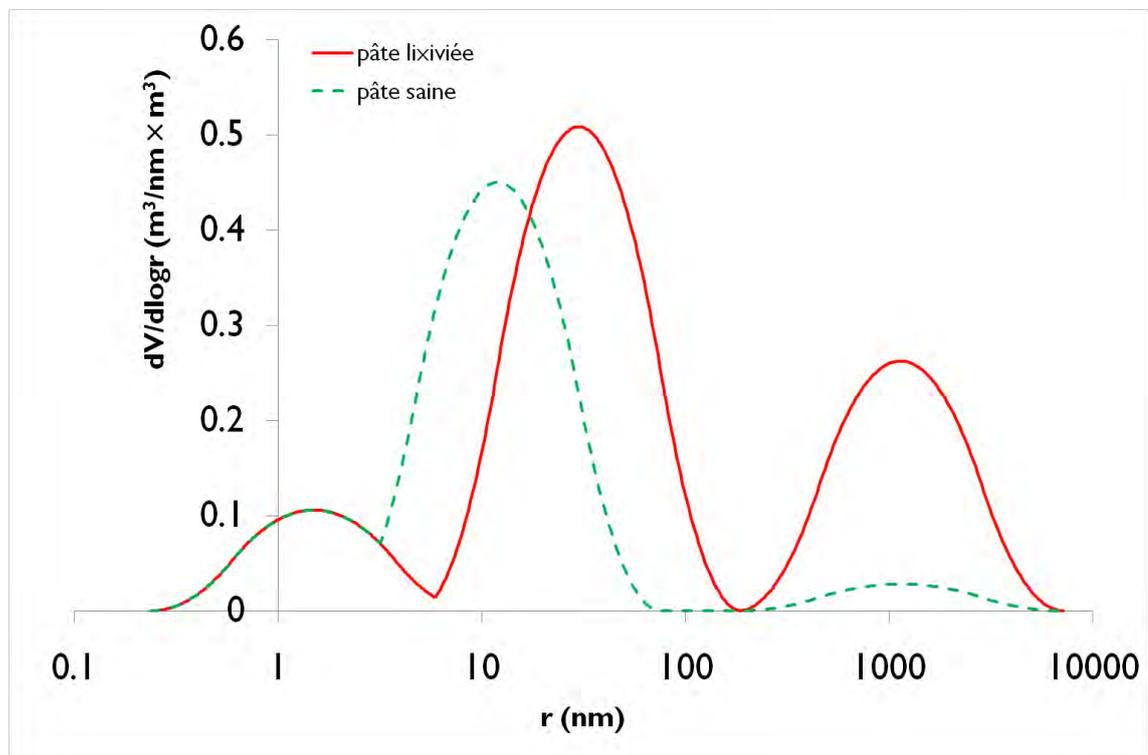


Figure IV-30 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores de la pâte de ciment P à l'issue de la dégradation

A défaut de disposer davantage de résultats expérimentaux, nous proposons faire une prédiction des isothermes de sorption d'eau des bétons B1 et B2 à l'état dégradé. Pour ceci, nous utiliserons les mesures de porosité accessible à l'eau et de perméabilité au gaz effectuées par Camps [Camps, 2008] sur des éprouvettes ayant subi 18 mois de dégradation au nitrate d'ammonium (Tableau IV-5).

	Porosité (%)	Perméabilité au gaz ($\times 10^{-17} \text{ m}^2$)
B1	20,4±0,3	21
B2	19,5±0,2	17,2

Tableau IV-5 : Caractéristiques physiques des bétons B1 et B2 après 18 mois de dégradation au nitrate d'ammonium [Camps, 2008]

A partir de ces données, nous avons essayé de déterminer la porosité ϕ_{large} des bétons lixiviés par l'intermédiaire de la relation (IV-15) en conservant provisoirement les mêmes valeurs de r_{large} que sur bétons sains (Tableau IV-2). Nous trouvons respectivement $\phi_{\text{large}} = 10,2\%$ pour le béton B1 et $\phi_{\text{large}} = 3,9\%$ pour le béton B2. En conservant le mode poreux des C-S-H et en déplaçant le rayon r_{moyen} à 30 nm comme il a été fait précédemment avec la pâte dégradée, les nouvelles distributions de taille des pores suivantes de nos 2 bétons évolueraient comme suit :

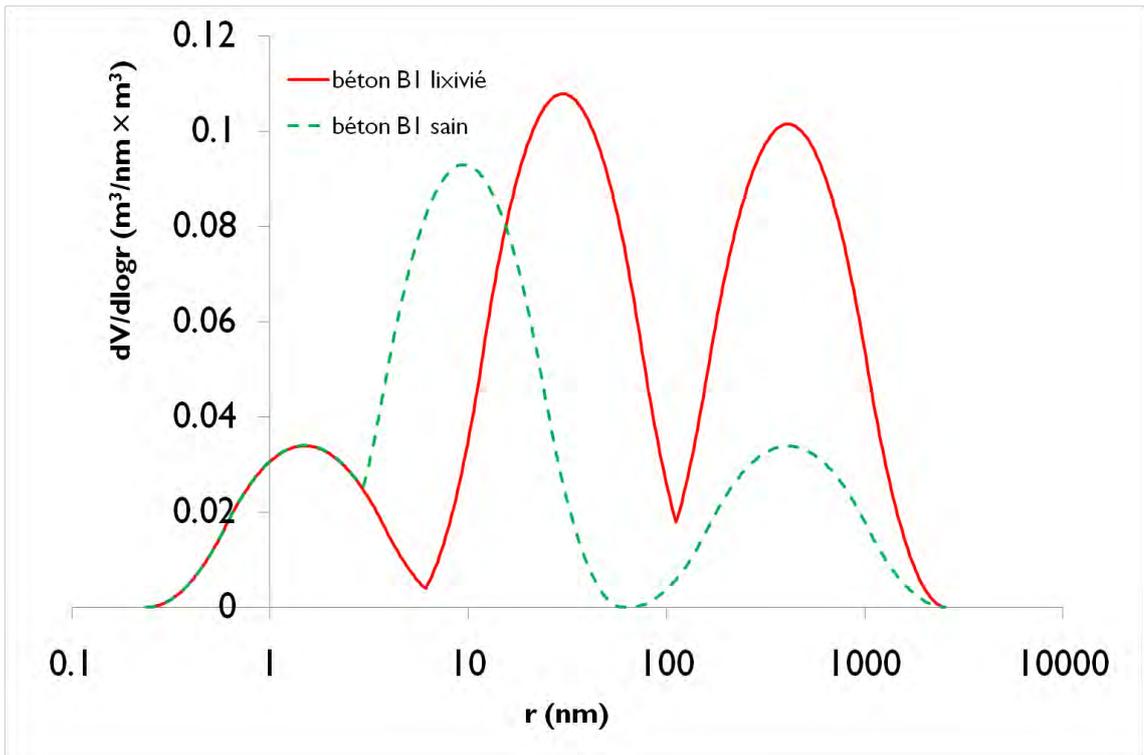


Figure IV-31 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B1 à l'issue de la dégradation

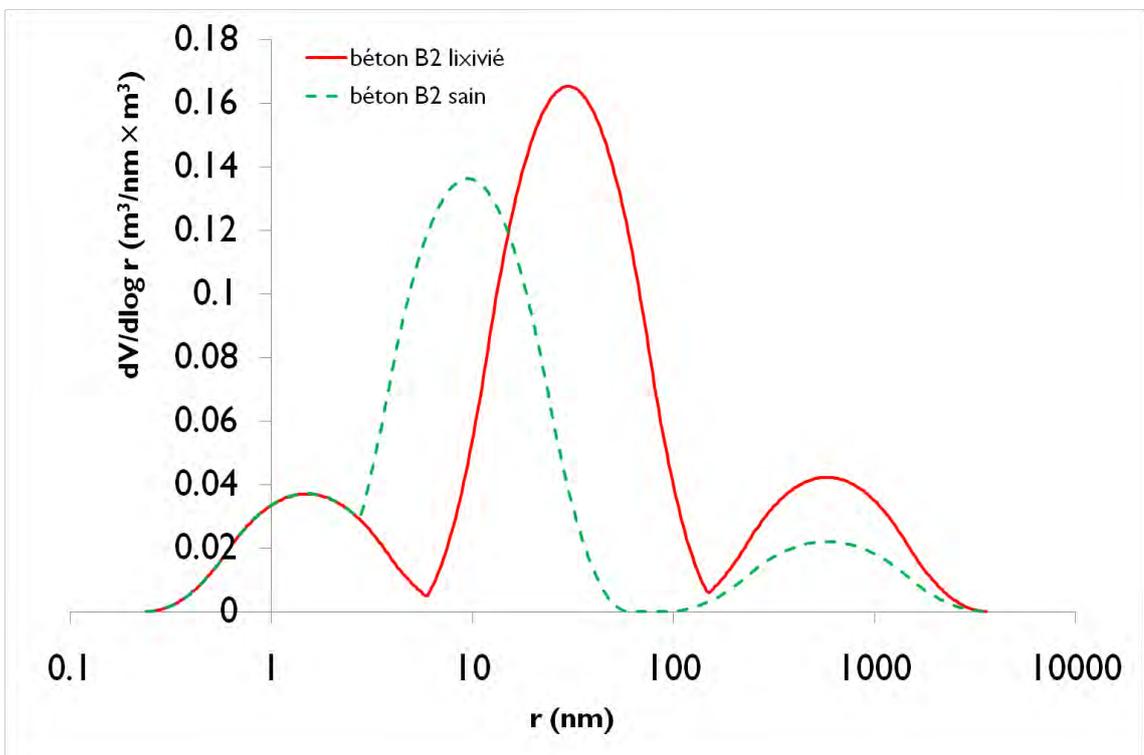


Figure IV-32 : Evolutions probables de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B2 à l'issue de la dégradation

En conservant la valeur de $r_{cr}=4,5$ nm calée à partir des résultats sur pâte lixiviée, les isothermes de sorption d'eau des bétons lixiviés présenteraient les allures suivantes :

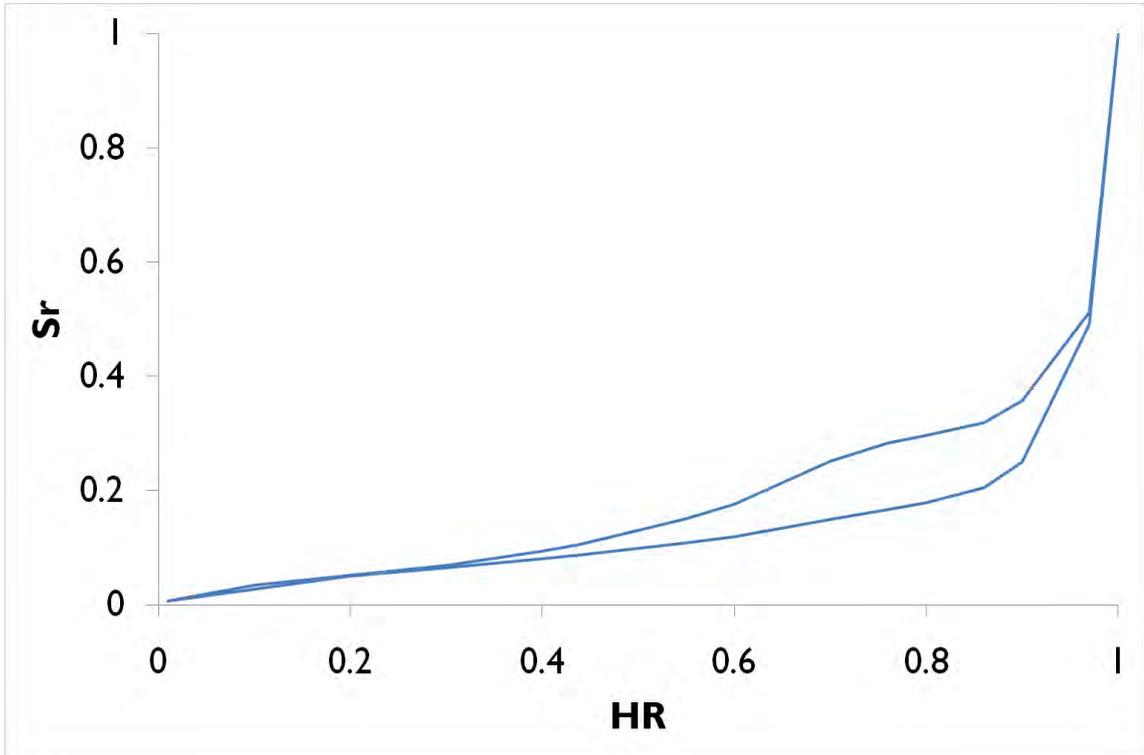


Figure IV-33 : Cycle probable de séchage-humidification du béton B1 lixivié

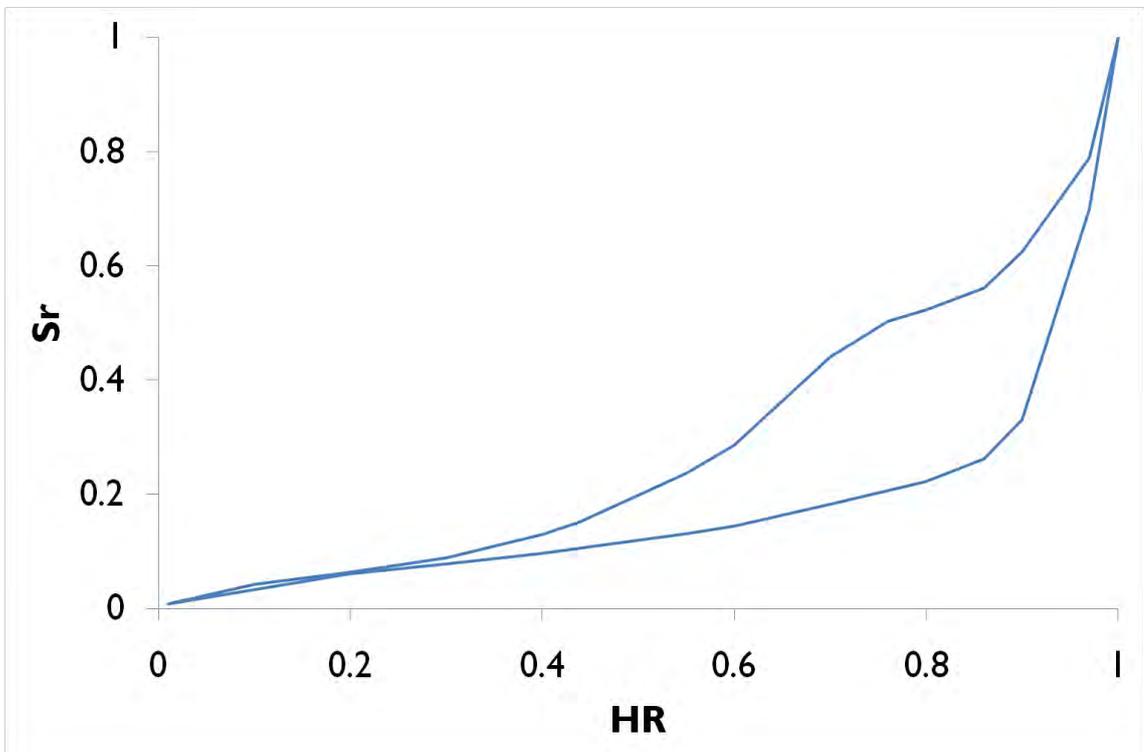


Figure IV-34 : Cycle probable de séchage-humidification du béton B2 lixivié

IV.A.5 Modélisation des isothermes sur matériaux carbonatés

IV.A.5.1 Rappel des résultats expérimentaux

Les modifications microstructurales constatées au niveau des matériaux carbonatés ont été :

- La diminution de la porosité accessible à l'eau affectant essentiellement la porosité capillaire
- La création d'une macroporosité supplémentaire liée à la carbonatation des C-S-H à l'origine de l'augmentation de la perméabilité intrinsèque. Il s'agit probablement de microfissures dues au retrait du gel de silice libéré à l'issue de décalcification des C-S-H. Cette macroporosité étant fortement connectée à celle déjà existante ainsi qu'aux pores capillaires moyens (~ entre 5 et 40 nm), le drainage du réseau poreux est favorisé dès les fortes HR. Une perte de connectivité probablement liée à un effet de colmatage, est cependant constatée aux HR intermédiaires.

La conservation du mode poreux associé aux pores fins (supposés appartenir au gel de silice).

IV.A.5.2 Modifications proposées au niveau du modèle

Pour la détermination de la porosité ϕ_{gel} du mode poreux attribué au gel de silice à laquelle nous substituerons la porosité $\phi_{\text{C-S-H}}$, nous proposons d'utiliser directement la valeur du degré de saturation correspondant à 44% HR sur l'isotherme d'adsorption. Notons que cette démarche a précédemment été validée lors de l'estimation de la porosité $\phi_{\text{C-S-H}}$ pour le cas des matériaux à base de ciment composé. La valeur du rayon r_{gel} (à la place de $r_{\text{C-S-H}}$) est maintenue à 1,5 nm.

Concernant le mode poreux associé aux capillaires larges, un ajustement s'impose pour la prise en compte de la formation de la macroporosité engendrant une augmentation de la perméabilité intrinsèque. On pourra se référer au chapitre précédent (Tableau III-17) pour les évolutions des propriétés physiques de nos matériaux d'étude à l'issue de la carbonatation. Précisons que les bétons B1 et B2 mis en œuvre pour les essais de carbonatation présentaient quelques écarts au niveau des propriétés physiques (porosité à l'eau, masse volumique sèche et perméabilité au gaz) par rapport de ceux utilisés pour les isothermes sur matériaux sains. Nous avons cependant montré à travers l'étude de sensibilité des paramètres du modèle que si ces écarts n'étaient dus qu'aux capillaires larges, ils n'ont quasiment aucun effet sur les

résultats du modèle. En se référant à la relation (IV-16) avec les valeurs de perméabilité données dans le Tableau III-17 et des valeurs de la porosité ϕ_{large} toujours calibrées sur la chute initiale de l'isotherme de désorption et des valeurs, la valeur de r_{large} passe de 180 à 300 nm pour le béton B1, et de 310 à 500 nm pour le béton B2. Pour la pâte de ciment carbonatée, nous conserverons la même valeur de r_{large} que pour la pâte saine ($r_{\text{large}} = 1140$ nm) à défaut de mesures de la perméabilité intrinsèque.

Pour augmenter la connectivité des pores capillaires moyens conformément aux observations expérimentales, nous avons délibérément grossi le rayon modal r_{moyen} . Un déplacement de r_{moyen} de 9,5 à 14 nm a permis de restituer l'isotherme de première adsorption sur matériaux carbonatés mais reste insuffisant pour le drainage du réseau poreux soit plus prononcé dès les fortes HR. Comme pour le cas de la lixiviation, nous allons donc également modifier le rayon critique r_{cr} . Même si les résultats de porosimétrie au mercure ont montré une diminution de la surface spécifique que l'on explique par la décomposition des feuillets de CaO, il semblerait que les pores du gel de silice libéré restent plus ou moins fins en raison de la polymérisation de ce dernier. Dans le cas des matériaux carbonatés, la valeur adéquate de r_{cr} obtenue par analyse inverse est de 2,2 nm. Nous donnons dans le Tableau IV-6 ci-après, les évolutions des différents paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores à l'issue de la carbonatation. Elles sont représentées graphiquement sur les Figure IV-35, et Figure IV-36 et Figure IV-37. La portée du modèle dans le cas des matériaux carbonatés doit évidemment être relativisée car il a été souligné dans le premier chapitre du présent manuscrit (cf. I.B.2.3.2.2) que les conditions expérimentales influencent le mode de carbonatation et donc son effet sur l'évolution de la microstructure.

	ϕ (%)	r_{C-S-H} (r_{gel}) (nm)	ϕ_{C-S-H} (ϕ_{gel}) (%)	r_{moyen} (r_{gel}) (nm)	ϕ_{moyen} (%)	r_{large} (nm)	ϕ_{large} (%)	δ	r_{cr} (nm)
Matériaux sains									
B1	12,30	1,5	2,70	9,5	6,52	180	3,08	0,4	1,6
B2	14,70		3,00		9,30	310	1,70		
P	45,00		8,50		34,25	1140	2,25		
Matériaux carbonatés									
B1	7,00	1,5	1,15	14	4,1	300	1,75	0,4	2,2
B2	10,00		2,05		5,75	500	2,20		
P	30,00		5,73		21,27	1140	3,00		

Tableau IV-6 : Evolutions des paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores de la pâte de ciment P et des bétons B1 et B2 à l'issue de la carbonatation

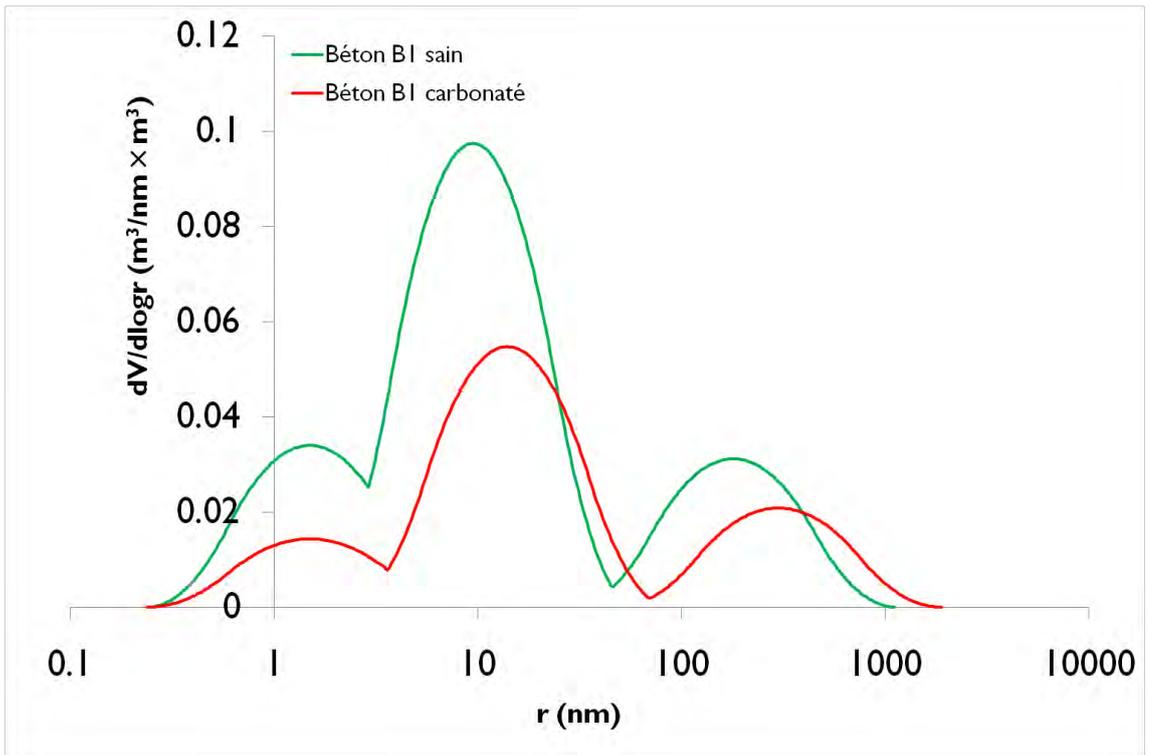


Figure IV-35 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B1 à l'issue de la carbonatation

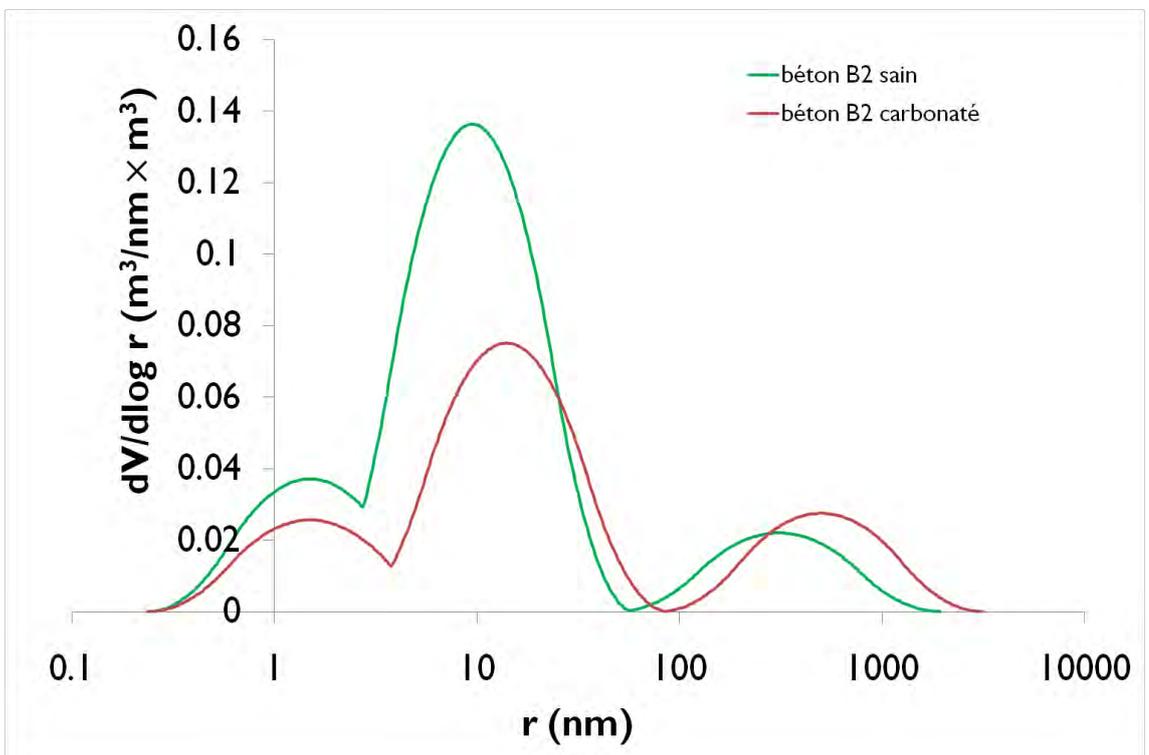


Figure IV-36 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B2 à l'issue de la carbonatation

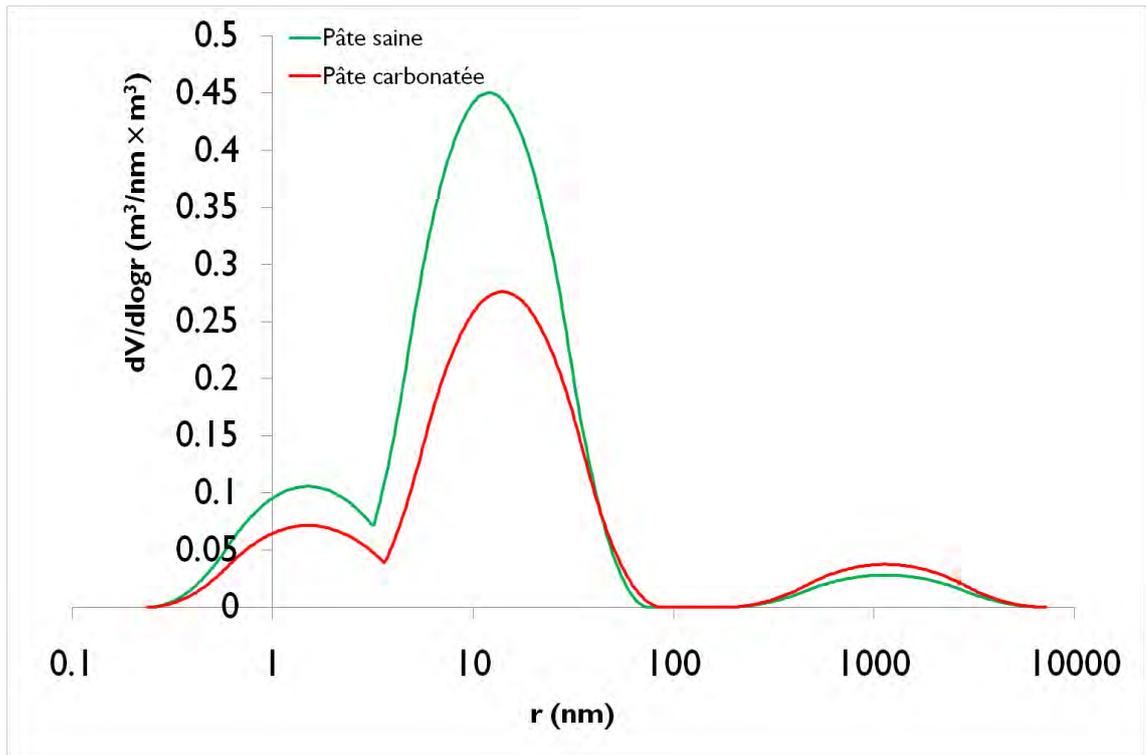


Figure IV-37 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores de la pâte P à l'issue de la carbonatation

Les cycles de séchage-humidification obtenus à partir de ces distributions de taille de pores sont présentés sur les figures suivantes :

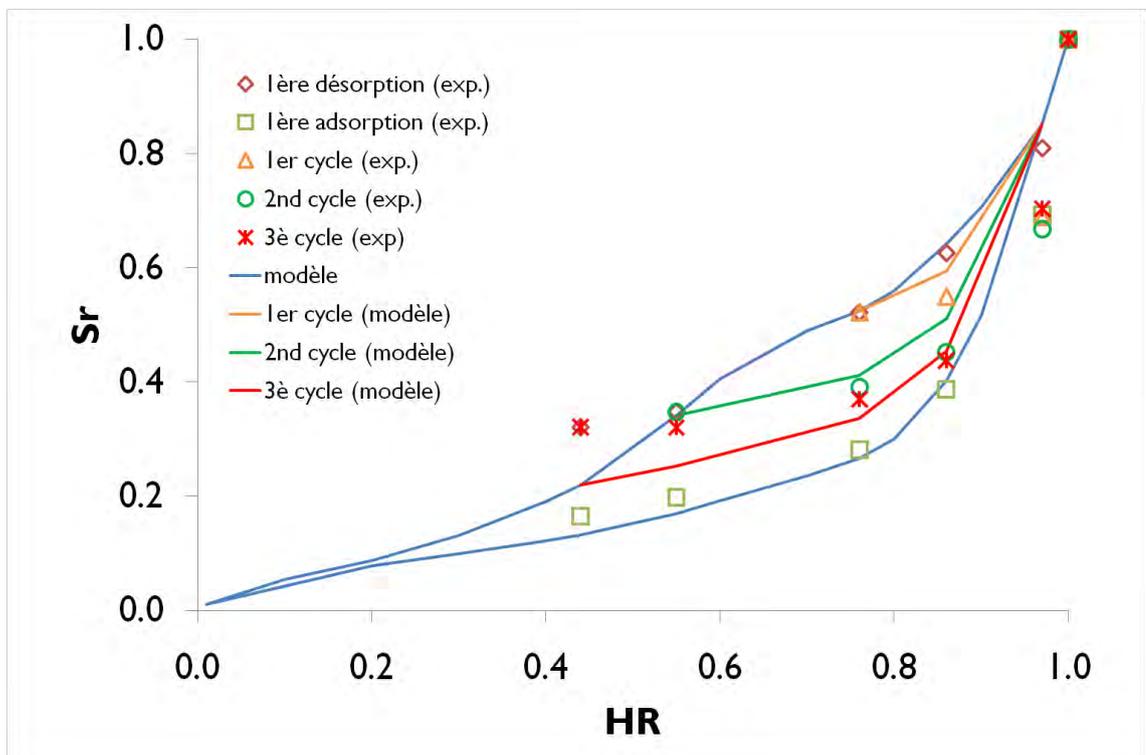


Figure IV-38 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 carbonaté

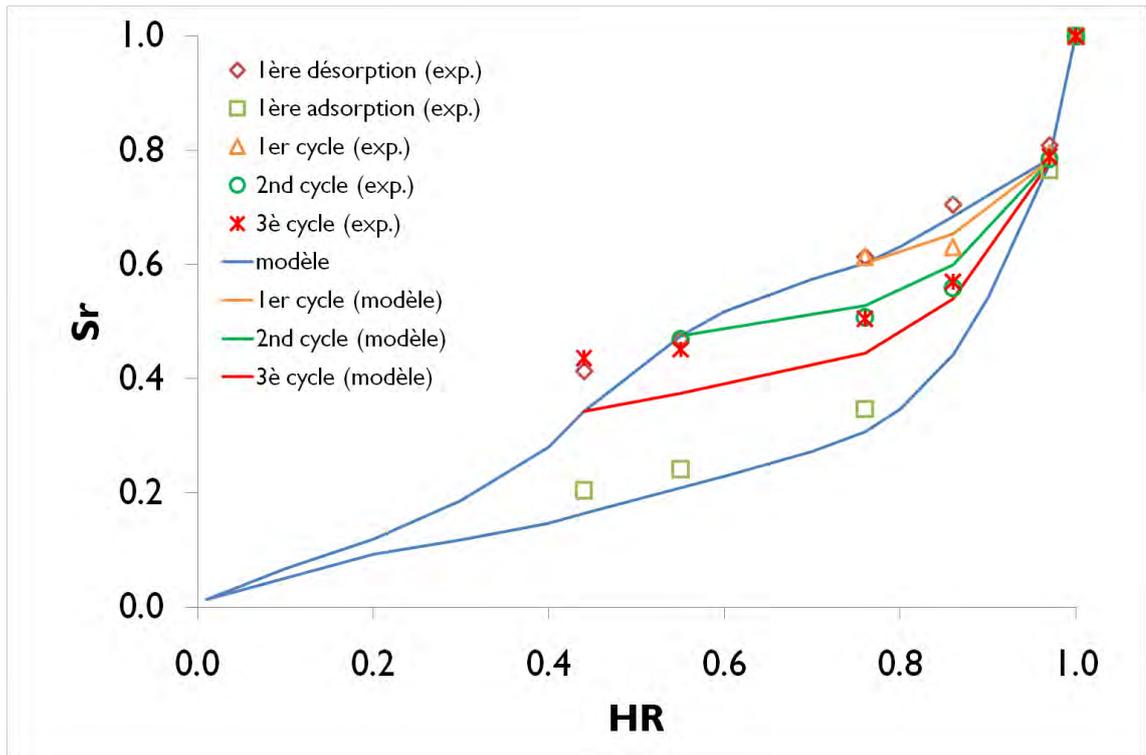


Figure IV-39 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 carbonaté

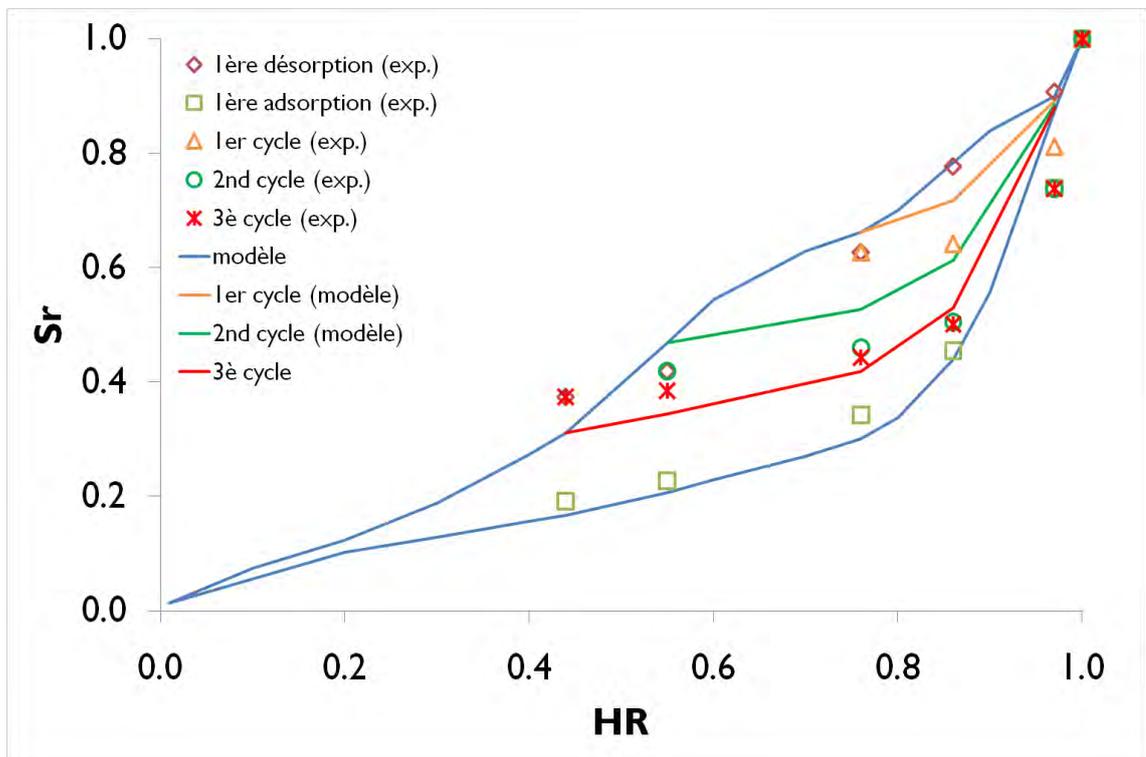


Figure IV-40 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte P carbonatée

IV.A.6 Prédiction des perméabilités relatives au liquide et au gaz

Nous proposons d'utiliser notre modèle de réseau poreux pour prédire les perméabilités relatives au liquide et au gaz qui sont des données indispensables dans la modélisation des transferts hydriques. En effet, elles viennent corriger la valeur de la perméabilité intrinsèque des évolutions du degré de saturation. Notre approche est basée sur celles déjà développées lors d'études antérieures que nous présentons brièvement au début de ce paragraphe. Parmi les modèles développés, on peut citer celui de Purcell, celui de Burdine et celui de Mualem.

- *Le modèle de Purcell [Purcell, 1949]*

Purcell propose de calculer les perméabilités relatives au liquide k_{rl} et au gaz k_{rg} à partir des relations (IV-18) et (IV-19) dans lesquelles S_r et p_c désignent respectivement le degré de saturation et la pression capillaire.

$$k_{rl} = \frac{\int_0^{S_r} \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \quad \text{IV-18}$$

$$k_{rg} = \frac{\int_{S_r}^1 \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \quad \text{IV-19}$$

- *Le modèle de Burdine [Burdine, 1953]*

Burdine utilise les mêmes équations proposées par Purcell ((IV-18) et (IV-19)) mais en les corrigeant par des facteurs de tortuosité λ_l et λ_g associés respectivement à k_{rl} et k_{rg} .

$$k_{rl} = \lambda_l^2 \times \frac{\int_0^{S_r} \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \quad \text{IV-20}$$

$$k_{rg} = \lambda_g^2 \times \frac{\int_{S_r}^1 \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \quad \text{IV-21}$$

Le facteur de tortuosité λ_l désigne le rapport entre les tortuosités de la phase liquide pour les degrés de saturation 1 et S_r . λ_l est donné par la relation (IV-22) dans laquelle S_m représente la saturation liquide résiduelle dans le matériau :

$$\lambda_l = \frac{S_r - S_m}{1 - S_m} \quad \text{IV-22}$$

Le facteur de tortuosité λ_g désigne le rapport entre les tortuosités de la phase gazeuse pour les degrés de saturation 0 et S_r . λ_g est donné par la relation (IV-23) dans laquelle S_e représente le degré de saturation résiduelle en gaz dans le matériau :

$$\lambda_g = \frac{1 - S_r - S_e}{1 - S_m - S_e} \quad \text{IV-23}$$

Ce modèle de Burdine a ensuite été repris par [Corey, 1954] et [Brooks et Corey, 1966] qui ont proposé d'exprimer analytiquement le terme $1/p_c^2$ en fonction du degré de saturation.

- *Le modèle de Mualem [Mualem, 1976]*

Mualem propose une expression légèrement différente de celle de Burdine pour les calculs de k_{rl} et de k_{rg} :

$$k_{rl} = (\lambda_l)^{0,5} \times \left[\frac{\int_0^{S_r} \frac{dS_r}{p_c}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c}} \right]^2 \quad \text{IV-24}$$

$$k_{rg} = (\lambda_g)^{0,5} \times \left[\frac{\int_{S_r}^1 \frac{dS_r}{p_c}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c}} \right]^2 \quad \text{IV-25}$$

Van Genuchten [Van Genuchten, 1980] parvient à une forme plus analytique des relations précédentes en proposant une expression de la pression capillaire en fonction du degré de saturation (I-56) . Les formules obtenues (I-57 et I-58) sont parmi les plus utilisées dans la modélisation des transferts hydriques. Le modèle de Mualem ayant été validé pour le cas des sols, [Monlouis Bonnaire, 2003] a constaté que la valeur 0,5 de l'exposant figurant dans le premier terme des équations (IV-24 et IV-25) conduisait à une surestimation de k_{rg} dans le cas des matériaux cimentaires. Il a alors adopté une valeur de 5,5 qui semble restituer

de manière convenable les valeurs mesurées expérimentalement sur ces matériaux (cf. Chapitre synthèse bibliographique) [Thiery et *al.*, 2007a] notent cependant que pour des degrés de saturation supérieurs à 0,3, k_{rg} est légèrement sous-estimée.

Les modèles précédents ont été établis sur l'égalité des flux (liquide ou gazeux) traversant les pores et le matériau. Ces flux sont respectivement gérés par les lois de Poiseuille et de Darcy corrigées de l'évolution du degré de saturation. La prise en compte de cette dernière est effectuée par la définition d'une fonction de répartition de taille des pores à partir de laquelle la relation $p_c(S_r)$ peut être constituée. Sur la base des modèles antérieurs, nous pouvons alors écrire les relations suivantes dans lesquelles $q_l(r)$ et $q_g(r)$ désignent respectivement les débits liquide et gazeux à travers un pore de rayon r .

$$k_{rl} = (\lambda_l)^v \times \frac{\int_0^{S_r} q_l(r) dS_r}{\int_0^1 q_l(r) dS_r} \quad \text{IV-26}$$

$$k_{rg} = (\lambda_g)^v \times \frac{\int_{S_r}^1 q_g(r) dS_r}{\int_0^1 q_g(r) dS_r} \quad \text{IV-27}$$

Comme notre distribution « idéalisée » de taille des pores est discrétisée, nous écrivons que :

Comme pour les équations (IV-20, IV-21, IV-24, IV-25), nous prenons également en compte des facteurs de tortuosité λ_l et λ_g . Il nous a semblé judicieux de faire évoluer la valeur de l'exposant v en fonction du degré de saturation puisque la valeur de 5,5 sous-estime k_{rg} aux fortes saturations. Pour ceci, nous fixons v égal à 5 lorsque $S_r=0$ et égal à 2 lorsque $S_r=1$. Afin de simplifier notre approche, nous choisissons de prendre une loi d'évolution linéaire donnée par la relation (IV-28) :

$$v(S_r) = 5 \times (1 - 0,6 \times S_r) \quad \text{IV-28}$$

Etant donné la géométrie oblongue attribuée aux pores fins, nous allons calculer les débits $q_l(r)$ et $q_g(r)$ à travers un pore de rayon r en considérant séparément la partie cylindrique du pore (constitué des 2 demi-cylindres) et la partie aplatie (constitué de 2 plaques parallèles) comme il est montré sur la Figure IV-41 :

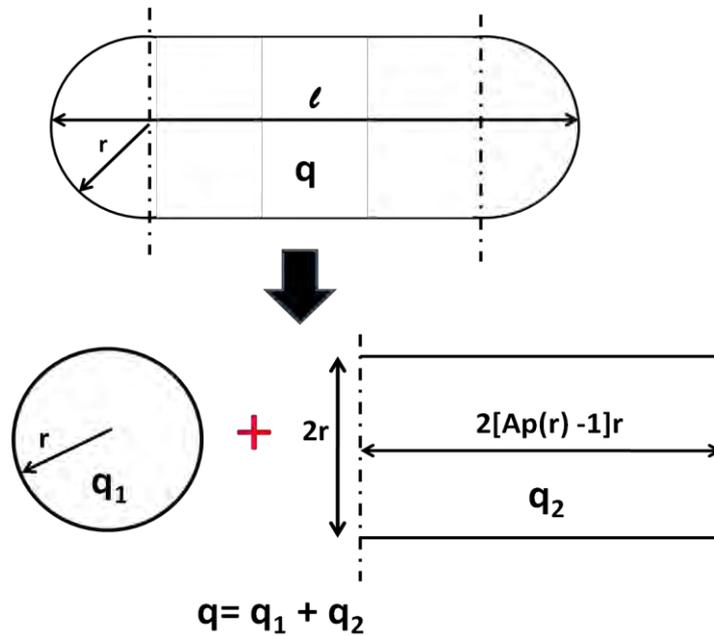


Figure IV-41: Calcul du débit à travers un pore oblongue

➤ Cas du liquide :

Le débit liquide $q_{11}(r)$ à travers la partie cylindrique du pore est donné par la relation :

$$q_{11}(r) = \frac{\pi}{8\eta_l} r^4 \frac{\Delta P}{l} \quad \text{IV-29}$$

Dans laquelle :

η_l (Pa.s) : viscosité dynamique du liquide

ΔP (Pa) : différence de pression

l (m) : longueur du pore

Le débit liquide $q_{21}(r)$ à travers la partie aplatie du pore est donnée par la relation :

$$q_{21}(r) = \frac{4[A_p(r) - 1]}{3\eta_l} r^4 \frac{\Delta P}{l} \quad \text{IV-30}$$

Dans laquelle $A_p(r)$ désigne le coefficient d'aplatissement du pore (IV-3)

On obtient finalement :

$$q_l(r) = q_{11}(r) + q_{21}(r) = \frac{1}{\eta_l} \times \left(\frac{\pi}{8} + \frac{4[A_p(r) - 1]}{3} \right) \times r^4 \frac{\Delta P}{l} \quad \text{IV-31}$$

En intégrant cette relation dans l'équation (IV-26), il vient :

$$k_{rl} = (\lambda_l)^v \times \frac{\int_0^{S_r} \left(\frac{\pi}{8} + \frac{4[A_p(r) - 1]}{3} \right) \times \frac{r^4}{l} dS_r}{\int_0^1 \left(\frac{\pi}{8} + \frac{4[A_p(r) - 1]}{3} \right) \times \frac{r^4}{l} dS_r} \quad \text{IV-32}$$

➤ Cas du gaz :

Le débit gazeux $q_{1g}(r)$ à travers la partie cylindrique du pore est donnée par la relation :

$$q_{1g}(r) = \frac{\pi}{8\eta_g} r^4 \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s l} \quad \text{IV-33}$$

Dans laquelle :

η_g (Pa.s) : viscosité dynamique du gaz

P_e (Pa) : pression en amont

P_s (Pa) : pression en aval

l (m) : longueur du pore

Le débit liquide $q_{2g}(r)$ à travers la partie aplatie du pore est donnée par la relation :

$$q_{1l}(r) = \frac{4[A_p(r) - 1]}{3\eta_g} r^4 \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s l} \quad \text{IV-34}$$

En intégrant cette relation dans l'équation (IV-27), il vient :

$$k_{rg} = (\lambda_g)^v \times \frac{\int_{S_r}^1 \left(\frac{\pi}{8} + \frac{4[A_p(r) - 1]}{3} \right) \times \frac{r^4}{l} dS_r}{\int_0^1 \left(\frac{\pi}{8} + \frac{4[A_p(r) - 1]}{3} \right) \times \frac{r^4}{l} dS_r} \quad \text{IV-35}$$

N'ayant pas effectué de mesures expérimentales pour valider notre approche, nous avons récupéré les résultats de perméabilité relative au gaz mesurés par Verdier [Verdier, 2001] sur un béton à base de CEMI dans le cadre de sa thèse. Les confrontations entre ses valeurs expérimentales et les valeurs théoriques estimées d'une part à partir du modèle de réseau poreux établi sur sa composition de béton ainsi qu'à partir du modèle de Van

Genuchten d'autre part, sont données sur la Figure IV-42. On peut constater qu'entre 60 et 100% HR, les résultats fournis par le modèle de réseau poreux sont suffisamment proches des points expérimentaux, ce qui n'est pas le cas aux faibles HR. Néanmoins, si l'on se réfère à d'autres données extraites de la littérature pour des matériaux de même type (cf. [Baroghel Bouny, 2007b], [Thiery et *al.*, 2007a]), il semble que les valeurs de perméabilités relatives au gaz mesurées aux faibles HR soient plus élevées que celles obtenues par Verdier, cela pouvant provenir en partie d'un état hydrique pas suffisamment homogène dans les échantillons au moment des essais, l'effet se traduisant par des points sur le graphique décalés vers la gauche par rapport à l'humidité réelle présente au cœur des échantillons .

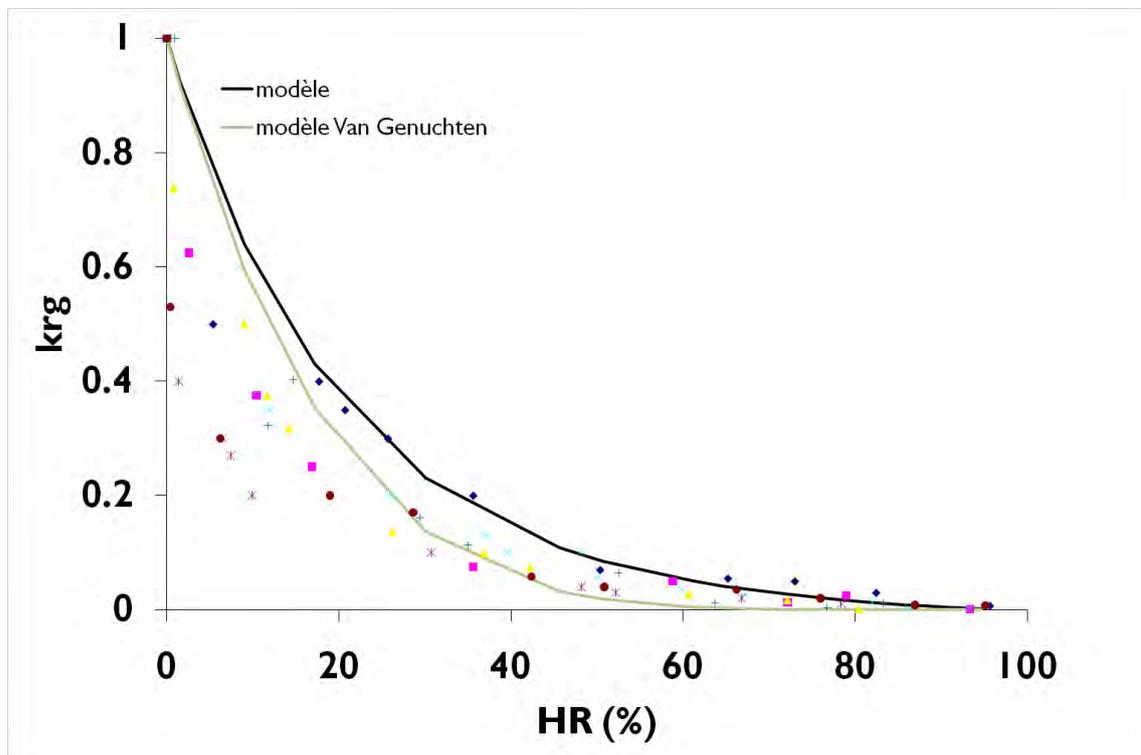


Figure IV-42 : Perméabilités relatives au liquide et au gaz simulées à partir du modèle

IV.A.7 Estimation des surfaces spécifiques

Le modèle permet également de calculer la surface spécifique S_s d'un matériau cimentaire en faisant l'intégrale des périmètres des pores multipliés par leur longueur. Cette surface théorique peut être comparée avec des résultats expérimentaux :

	S_s modèle (m^2/g)	S_s exp. (m^2/g)
B1	17	20 < S_s < 25 (BET) [Baroghel Bouny, 1994]
B2	21,5	
P	92	134 (BET) [Houst, 1996]
M	26	31,8 (BET) [Johannesson et Utgennant, 2001]
CO	70	83 (BET)
C	80	123 (BET)
P lixiviée	120	-
B1 carbonaté	6,9	-
B2 carbonaté	11,2	-
P carbonatée	44	60 (BET) [Houst, 1996]

Tableau IV-7 : Surface spécifique des matériaux considérés d'après les estimations du modèle

Baroghel Bouny [Baroghel Bouny, 1994] a réalisé des mesures de surface spécifique par la méthode BET (Chapitre Synthèse bibliographique) sur un béton ordinaire et un béton à haute performance. Les valeurs obtenues par l'auteur, avec la vapeur d'eau comme adsorbat, sont de l'ordre de 20 à 25 m^2/g . Elles sont même du même ordre de grandeur que les valeurs fournies par le modèle pour les bétons B1 et B2. Concernant le mortier M, le modèle donne une valeur de surface spécifique de 26 g/m^2 , assez proche de celle mesurée par [Johannesson et Utgennant, 2001] sur un mortier du même type, toujours par la méthode BET avec la vapeur d'eau comme adsorbat. Pour la pâte de ciment P, la valeur de surface spécifique calculée via le modèle présente un écart assez important par rapport à celle mesurée par [Houst, 1996] sur une pâte de composition similaire. Notons cependant que la porosité

accessible à l'eau obtenue par Houst est plus faible que la nôtre (36,7% contre 45%). Cet écart peut être expliqué par le mode de cure adopté par Houst (cure sous eau pendant 6 mois), favorisant à coup sûr l'hydratation de son matériau. Pour les pâtes C et CO, les valeurs théoriques de surface spécifique légèrement sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Ces écarts peuvent entre autres être expliqués par des degrés d'hydratation sensiblement différents de ceux utilisés dans le modèle (cf. Annexe1). Pour la pâte lixiviée, nous n'avons pas trouvé de valeur expérimentale mesurée par la méthode BET à laquelle confronter la valeur donnée par le modèle. Malgré tout, nous montrons que la surface spécifique augmente à l'issue de la lixiviation conformément à ce que donnent les résultats d'intrusion au mercure (Tableau III-12) . Enfin concernant les matériaux carbonatés, le modèle rend bien compte de la diminution de la surface spécifique si l'on se réfère aux résultats expérimentaux obtenus par [Houst, 1996] (Tableau IV-7).

IV.B Validations des modèles élémentaires se rapportant aux interactions physico-chimiques mis en jeu dans le processus de cicatrisation

Les différentes approches développées antérieurement pour la modélisation des transferts hydriques, de la décalcification et de la carbonatation ont été présentées dans la synthèse bibliographique. Celles qui sont parmi les plus pertinentes seront utilisées pour décrire le processus de cicatrisation auxquelles il faudra bien sûr associer le modèle de réseau poreux que nous venons de développer. Le couplage ainsi que la mise en œuvre numérique de tous ces modèles élémentaires nécessitent un travail complémentaire qui ne sera pas abordé dans cette étude faute de temps. Nous nous limiterons ici à la validation de quelques uns de ces modèles élémentaires par rapport à nos résultats expérimentaux. Nous traiterons en particulier le cas du séchage et celui de la décalcification.

IV.B.1 Modèle de séchage

IV.B.1.1 Equations du séchage

L'approche la plus aboutie concernant la modélisation des transferts hydriques est celle qui prend en compte les différentes phases en présence qui sont l'eau liquide, la vapeur d'eau et l'air sec (I-44) . Pour simplifier la démarche, nous allons faire l'hypothèse d'une pression de gaz constante comme il est généralement admis. Comme il a été déjà évoqué, ceci implique un transport essentiellement diffusif de la vapeur d'eau. On peut alors décrire les mouvements hydriques à l'aide de la seule équation de conservation de la masse d'eau,

équation dans laquelle l'eau à l'état liquide et à l'état vapeur sont simultanément prises en compte. Le séchage est attribué au flux darcéen de l'eau liquide et au flux diffusif de la vapeur d'eau. On se reportera au chapitre Synthèse bibliographique pour la signification des différents termes de l'équation.

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho_l \phi S_r + \frac{p_v M_v}{RT} \phi (1 - S_r)] = \text{div}(\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} p_l + \frac{M_v}{RT} R_d D_0 \overrightarrow{\text{grad}} p_v) \quad \text{IV-36}$$

Nous tenons cependant à préciser que la valeur de perméabilité K_l mise en jeu est la perméabilité à l'eau et non celle mesurée à l'éthanol ou au gaz qui nous a servi notamment pour la caractérisation de la structure poreuse et pour le calage du modèle de réseau poreux. En effet, au-delà des phénomènes de dissolution-précipitation qui peuvent accompagner les mouvements hydriques, des forces physiques de courte portée s'exercent entre les molécules d'eau et la matrice cimentaire et contribuent à réduire de manière significative la vitesse de l'eau liquide près des parois de l'espace poreux où s'effectuent les écoulements [Coussy et al., 2001], [Thiery et al., 2007a]. Les simulations sont effectuées sur le béton B1 et sur la pâte P.

Les bases de données ANDRA font état de 3 ordres de différence entre la perméabilité au gaz et celle mesurée à l'eau pour le cas du béton B1 [Andra, 2001]. Nous estimons ainsi que la perméabilité à l'eau du béton B1 sur lequel ont été menées les isothermes de sorption d'eau, est de $4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; la perméabilité au gaz étant de $4 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. Dans le cas de la pâte de ciment P, nous trouvons par analyse inverse une valeur de perméabilité à l'eau de $4 \times 10^{-19} \text{ m}^2$. Cette valeur semble correcte si l'on se réfère par exemple aux résultats obtenus par Thiery et al. [Thiery et al., 2003] qui ont estimé à l'aide d'une extension de la méthode de Katz-Thompson la perméabilité à l'eau de 3 pâtes de ciment à base de CEMI dont 2 ont un rapport E/C=0,45. Les valeurs obtenues sur ces dernières sont respectivement de $0,7 \times 10^{-19}$ et $1,0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$.

Nous choisissons comme variable principale l'humidité relative h . En effet, toutes les autres variables (S_r , p_v et p_l) peuvent être exprimées de manière simple en fonction de cette dernière.

Le degré de saturation S_r est lié à h par l'intermédiaire de l'isotherme de désorption : $S_r=f(h)$.

La pression partielle de vapeur p_v (Pa) est liée à h par la relation :

$$p_v = hp_{vsat} \quad \text{IV-37}$$

Dans laquelle p_{vsat} (Pa) désigne la pression de vapeur saturante qui dépend de la température :

$$p_{vsat}(T) = 101325 \times \exp\left(13.7 - \frac{5120}{T}\right) \quad \text{IV-38}$$

Enfin, la pression liquide p_l (Pa) peut être écrite en fonction de h d'après la relation de Kelvin :

$$p_l = p_g + \rho_l \frac{RT}{M_v} \ln h \quad \text{IV-39}$$

p_g étant la pression de gaz supposée constante. En dérivant cette relation, il vient :

$$\overrightarrow{grad} p_l = \rho_l \frac{RT}{M_v} \times \frac{1}{h} \times \overrightarrow{grad} h \quad \text{IV-40}$$

La relation (IV-36) devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\rho_l \phi f(h) + \frac{hp_{vsat}M_v}{RT} \phi(1 - f(h))] \\ = \text{div}(\rho_l^2 \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{RT}{M_v} \times \frac{1}{h} \overrightarrow{grad} h) + \frac{M_v}{RT} R_d D_0 \times \frac{1}{p_{vsat}} \overrightarrow{grad} h \end{aligned} \quad \text{IV-41}$$

Soit finalement :

$$\begin{aligned} [\rho_l \phi \frac{\partial f}{\partial h} + \frac{p_{vsat}M_v}{RT} \phi (1 - f(h) - h \frac{\partial f}{\partial h})] \frac{\partial h}{\partial t} \\ = \text{div}(\rho_l^2 \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{RT}{M_v} \times \frac{1}{h} \overrightarrow{grad} h) + \frac{M_v}{RT} R_d D_0 \times \frac{1}{p_{vsat}} \overrightarrow{grad} h \end{aligned} \quad \text{IV-42}$$

Nous séparons volontairement les flux convectif et flux diffusif dans le second membre de l'équation (IV-42) afin de pouvoir comparer leur contribution respective. L'isotherme de désorption d'équation $f(h)$ ainsi que la perméabilité relative au liquide k_{rl} sont dans notre cas directement obtenus à partir du modèle de réseau poreux.

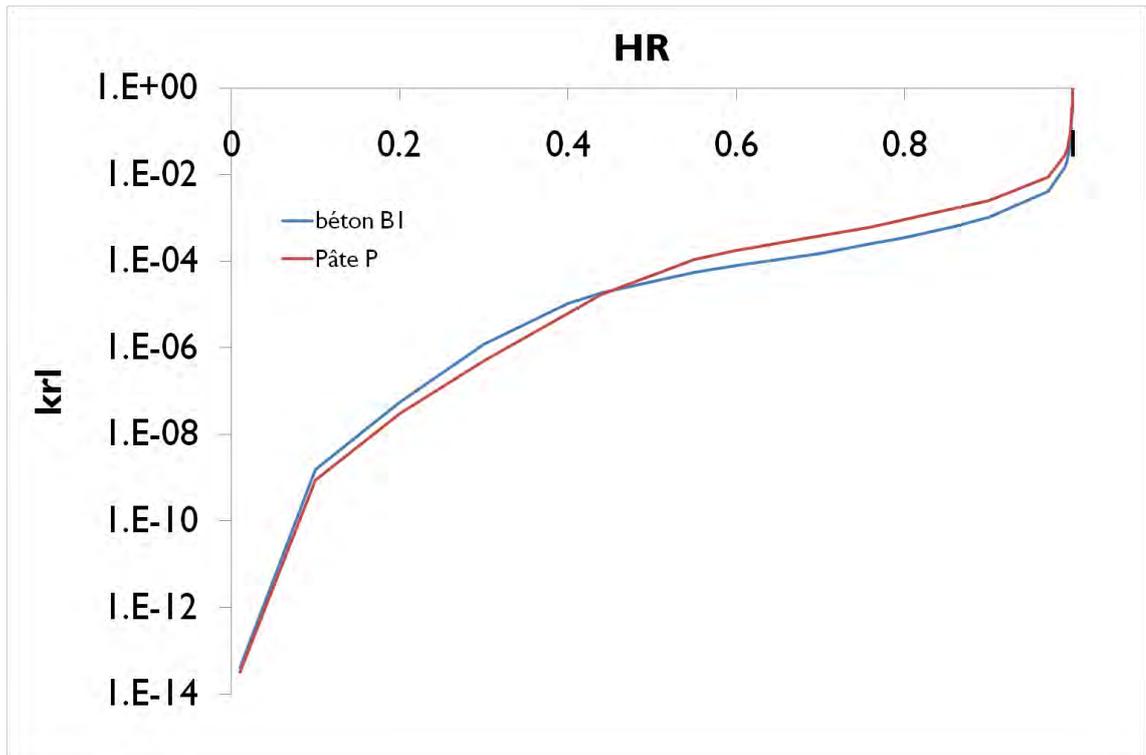


Figure IV-43 : k_{rl} en fonction de HR d'après les résultats du modèle de réseau poreux pour le béton B1 et la pâte P

Nous récapitulons dans le Tableau ci-après les valeurs des différents paramètres du modèle :

Paramètres	Béton B1	Pâte P
ϕ	0,123	0,45
T [K]	293	
ρ_l [kg.m ⁻³]	10 ³	
R [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	8,32	
Mv [kg.mol ⁻¹]	18x10 ⁻³	
p _{vsat} [Pa]	2325,50	
f(h)	cf. Figure IV-5	cf. Figure IV-11
K _l [10 ⁻²⁰ m ²]	4	40
η_l	1,002x10 ⁻³ [Pa.s]	
k _{rl}	cf. Figure IV-43	
D ₀	2,48x10 ⁻⁵ [m ² .s ⁻¹] (d'après la relation I-62)	

Tableau IV-8 : Valeurs des différents paramètres du modèle

IV.B.1.2 Conditions initiales et aux limites

Nous mettons en œuvre le modèle pour simuler le séchage un bloc de béton B1 ainsi qu'un de pâte de dimensions 3,5x7x5cm³, initialement saturé et soumis à un séchage unidirectionnel à T=20°C et à 44% HR.

Par raison de symétrie, nous ne considérons qu'une moitié d'éprouvette (épaisseur =2,5 cm). La condition initiale est une valeur de h égale à 100% en tout point du matériau (h_{ini}=100%).

Comme conditions aux limites, nous avons une valeur de h égale à 44% au niveau de la face exposée au séchage (h_{fin}=44%). La condition aux limites n'est cependant pas appliquée de manière brutale pour éviter qu'elle ne soit incompatible avec la condition initiale. Elle est gérée par la fonction h_{lim} dans laquelle t désigne le temps en secondes. On suppose que la condition aux limites est atteinte au bout de 1j soit 86400 s.

$$h_{\text{lim}}(t) = h_{\text{ini}} \times \exp(-t/86400) + h_{\text{fin}} \times (1 - \exp(-t/86400)) \quad \text{IV-43}$$

IV.B.1.3 Résolution

Le modèle est résolu sur le logiciel COMSOL Multiphysics, module diffusion et convection. Nous choisissons de définir un maillage plus fin au voisinage de la zone directement exposée au séchage en raison des importants gradients d'humidité initiaux (Figure IV-44) :

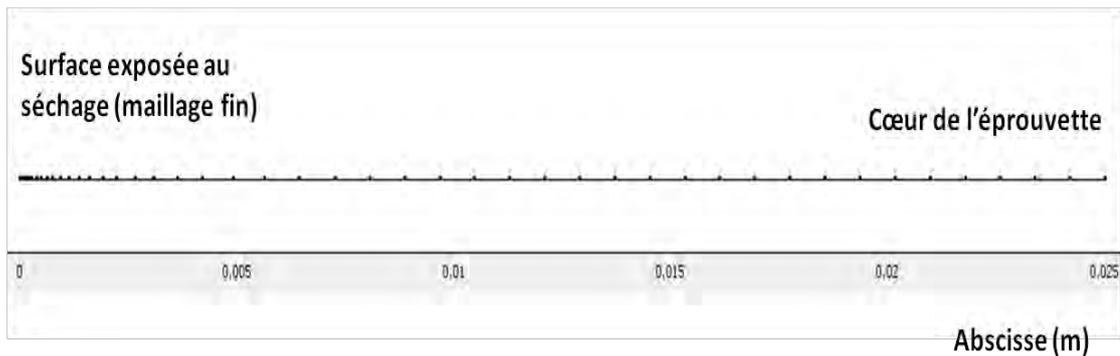


Figure IV-44 : Maillage de la zone étudiée

La durée de séchage prise en compte pour la simulation est équivalente à celle considérée expérimentalement, soit 1030 j pour le béton B1. La même durée a été choisie pour la pâte même si en réalité on en est qu'à 450j de séchage. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-45 où nous pouvons constater une bonne restitution des pertes de masse expérimentales malgré les quelques écarts observés sur la pâte de ciment. Précisons que la perte de masse théorique est donnée par la relation :

$$\Delta m = \int \rho_l \phi (1 - f(h)) dV \quad \text{IV-44}$$

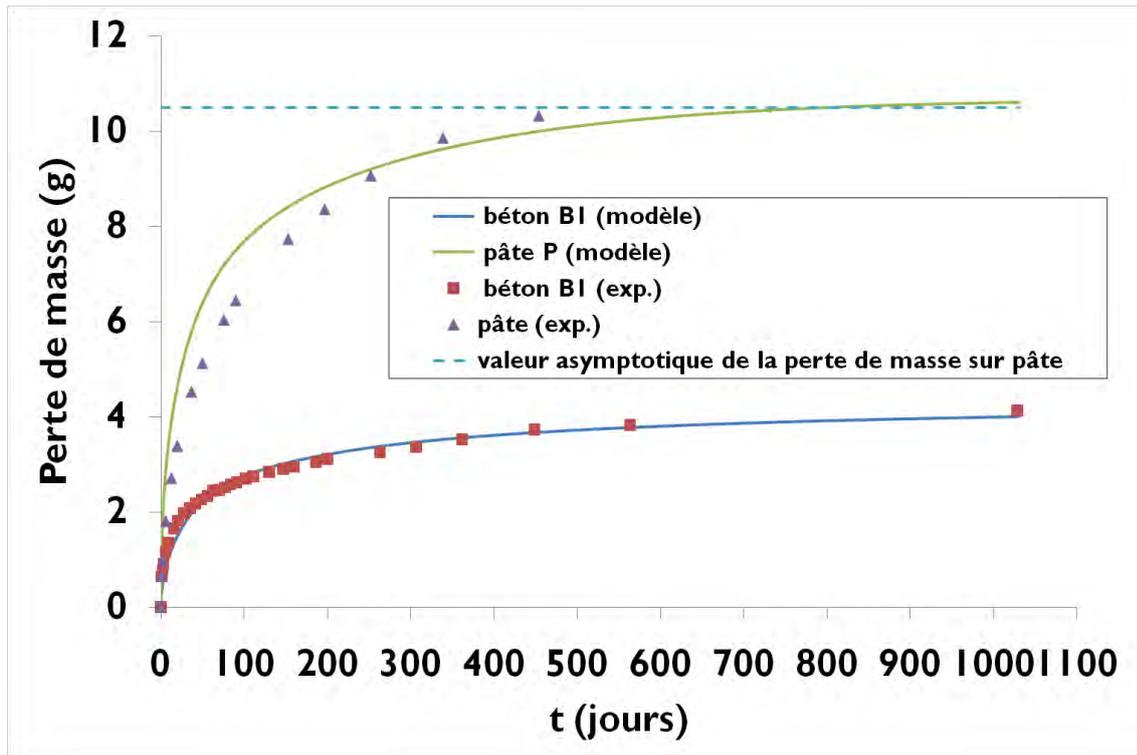


Figure IV-45 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des pertes de masse lors du séchage d'un bloc de béton B1 et d'un bloc de pâte P à 20°C et 44% HR

Afin de vérifier que les résultats obtenus sur pâte soient réellement convenables, nous avons également représenté sur la Figure IV-45, la valeur asymptotique de la perte de masse à 44% HR pour l'éprouvette testée. Cette valeur asymptotique, calculée à partir de la variation relative de masse donnée sur la Figure III-17 semble bien concorder avec celle prévue par le modèle.

IV.B.1.4 Commentaires

La restitution des valeurs expérimentales par le modèle signifie que l'hypothèse de la pression de gaz constante adoptée dans notre cas paraît tout à fait satisfaisante. Ceci signifie également que les paramètres du modèle de séchage estimés à partir du modèle de réseau poreux sont corrects. Pour compléter notre étude et tenter de conforter les hypothèses précédemment émises, nous allons représenter l'évolution de la part du flux diffusif traversant une tranche de béton B1 pour différentes valeurs de l'hygrométrie externe h_{fin} . Nous obtenons la courbe suivante (Figure IV-46).:

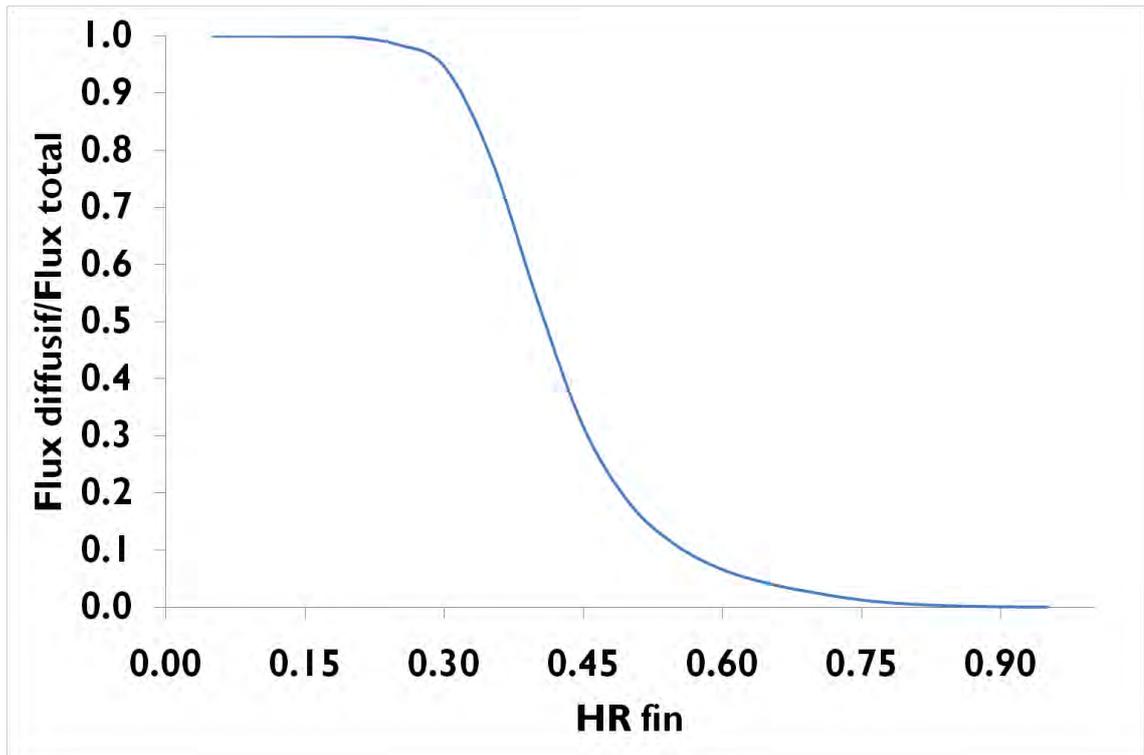


Figure IV-46 : Contribution du flux du diffusif dans le séchage du béton B1 pour différentes valeurs de l'hygrométrie externe h_{fm}

D'après ces résultats, la part du flux diffusif n'est effectivement prépondérante qu'à partir de 40% HR où elle est égale à celle du flux convectif. En fait, même si la perméabilité à l'eau est fortement atténuée si l'on se réfère aux valeurs de perméabilité relative, les transferts liquides restent tout de même possibles avec la migration des couches d'eau adsorbées. Notons également qu'une modification minimale de k_{rl} , dans cette gamme d'humidité peut conduire soit à une prédominance du flux convectif soit à celle du flux diffusif. Ceci prend une importance particulière dans le cas des modèles couplés avec la lixiviation (tel que présenté ci-dessous mais en milieu saturé) ; en effet le calcium issu de la décalcification des hydrates est drainé vers les fissures à cicatrifier par le flux convectif seul, ainsi, une modification mineure de l'humidité relative peut conduire à une quasi annulation de celui-ci au profit du flux diffusif, annulant ainsi le flux de calcium et pas conséquent le potentiel de cicatrisation. Cette remarque explique certainement en grande partie le résultat expérimental enregistré lors des essais de perméation au gaz dans la fissure ; résultat montrant que dans nos conditions d'essais aucune cicatrisation n'était constatée malgré l'humidité relative élevée et la concentration élevée en dioxyde de carbone du gaz. Le gaz a dû sécher le bord de la fissure dans une gamme telle que le flux convectif de calcium s'est trouvé quasi annulé au profit du séchage par diffusion des bords de la fissure.

IV.B.2 Modèle de décalcification en milieu saturé

Nous nous limitons ici à tester le modèle de diffusion en milieu saturé, son utilisation en milieu non saturé devra se faire par couplage avec le modèle précédent, en tenant compte de la part convective du flux de calcium induite par la perméation de l'eau liquide. Ce travail est une perspective possible à la thèse, il n'est pas abordé ici.

IV.B.2.1 Equation de la décalcification

L'équation du modèle de décalcification utilisé ici est celle de la conservation de masse du calcium en solution donnée par la relation (I-81) que nous rappelons ici :

$$\frac{\partial \phi [Ca^{2+}]}{\partial t} = -div(-D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}]) - \frac{\partial [Ca_s]}{\partial t} \quad \text{IV-45}$$

Nous choisissons de négliger le flux convectif devant le flux diffusif car le mode de transport prédominant est la diffusion.

Nous adoptons comme variable principale la concentration en calcium en solution $[Ca^{2+}]$.

L'équation précédente devient alors:

$$\left[\frac{\partial [Ca_s]}{\partial [Ca^{2+}]} + \phi + [Ca^{2+}] \times \frac{\partial \phi}{\partial [Ca^{2+}]} \right] \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} = -div(-D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}]) \quad \text{IV-46}$$

Soit :

$$C([Ca^{2+}]) \frac{\partial [Ca^{2+}]}{\partial t} = -div(-D_e \overrightarrow{grad} [Ca^{2+}]) \quad \text{IV-47}$$

Avec :

$$C([Ca^{2+}]) = \frac{\partial [Ca_s]}{\partial [Ca^{2+}]} + \phi + [Ca^{2+}] \times \frac{\partial \phi}{\partial [Ca^{2+}]} \quad \text{IV-48}$$

Les différents paramètres d'entrée nécessaires à la modélisation sont donc :

- La relation $[Ca_s]-[Ca^{2+}]$

La relation entre les concentrations $[Ca_s]$ et $[Ca^{2+}]$ est obtenue en se basant sur le diagramme d'équilibre entre le rapport Ca/Si des différents hydrates et la concentration en calcium de la solution interstitielle (Figure I-23) . Ce diagramme présente 3 grands domaines

concentrations en $[Ca^{2+}]$ correspondant à la dissolution d'une ou de plusieurs phases solides bien définies (cf. Synthèse bibliographique). A chaque disparition d'une phase correspond un point d'équilibre thermodynamique. Les valeurs entre ces points d'équilibres thermodynamiques sont ensuite interpolées linéairement. Pour chaque zone (i) considérée, le calcium solide s'écrit :

$$[Ca_s] = a_i[Ca^{2+}] + b_i \quad \text{IV-49}$$

Les simulations sont effectuées sur notre pâte de ciment CEMI de rapport E/C=0,5. La teneur en hydrates du matériau a été préalablement calculée à partir de l'approche proposée par Adenot [Adenot, 1992] (cf. Tableau). Ceci nous a donc permis d'estimer la concentration en calcium solide initiale à $[Ca_s]_0 = 11\,605 \text{ mol/m}^3$. L'évolution de $[Ca_s]$ en fonction de $[Ca^{2+}]$ est donnée par la courbe suivante (Figure IV-47) :

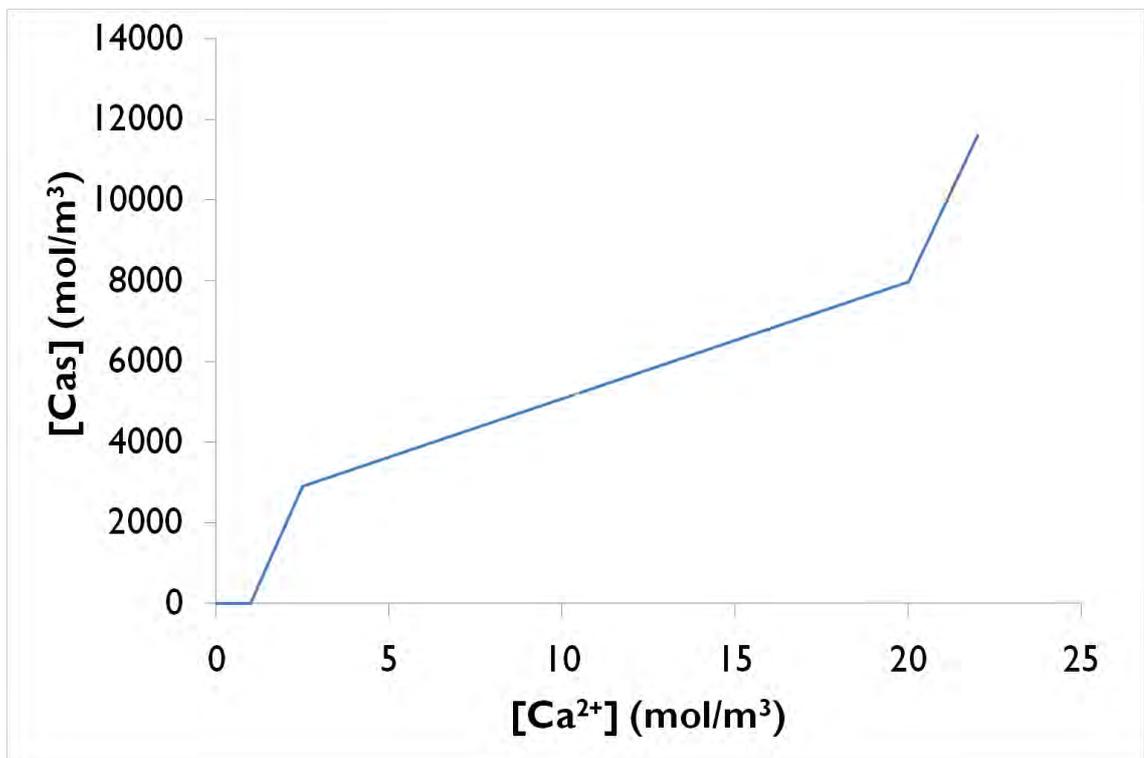


Figure IV-47 : Evolution de $[Ca_s]$ en fonction de $[Ca^{2+}]$

- La relation ϕ - $[Ca^{2+}]$

L'évolution de la porosité de la pâte en fonction de la dissolution des différentes phases hydratées a été calculée dans le chapitre concernant les résultats expérimentaux. Nous pouvons ainsi tracer cette évolution de la porosité en fonction de $[Ca^{2+}]$ (Figure IV-48) :

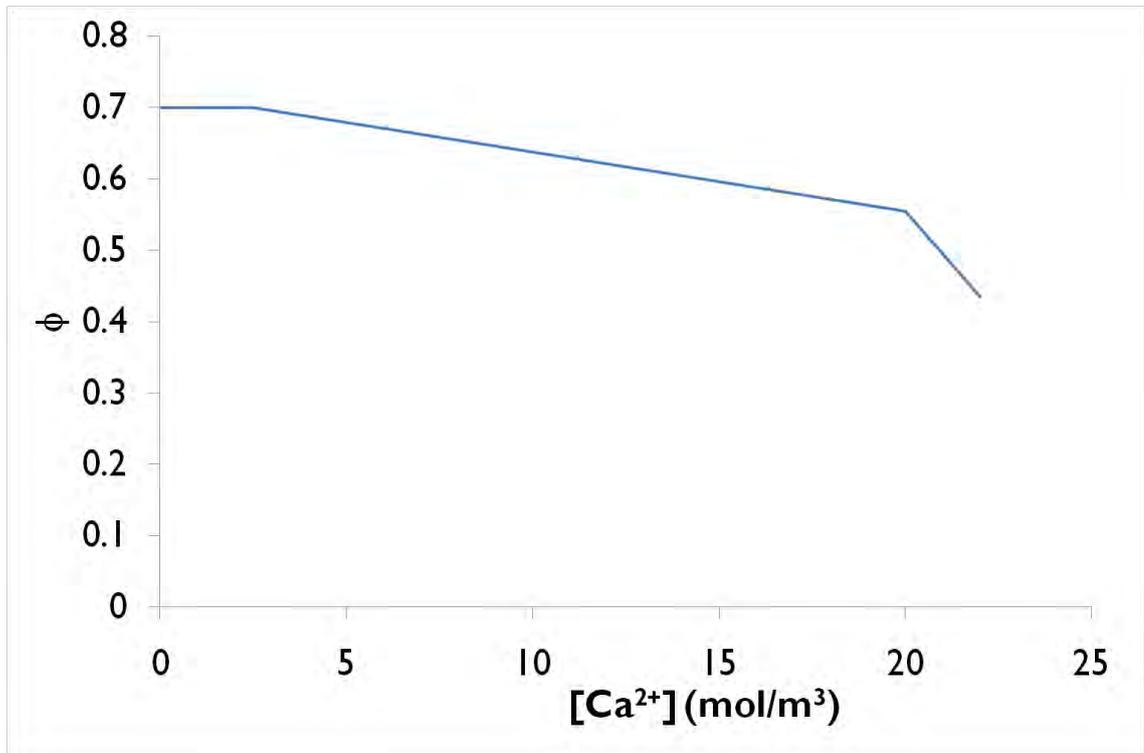


Figure IV-48 : Evolution de la porosité ϕ en fonction de $[Ca^{2+}]$

A partir des données précédentes, nous pouvons tracer le terme capacitif $C([Ca^{2+}])$ en fonction de $[Ca^{2+}]$ dont les brusques variations constituent les plus fortes non linéarités de l'équation (IV-48) :

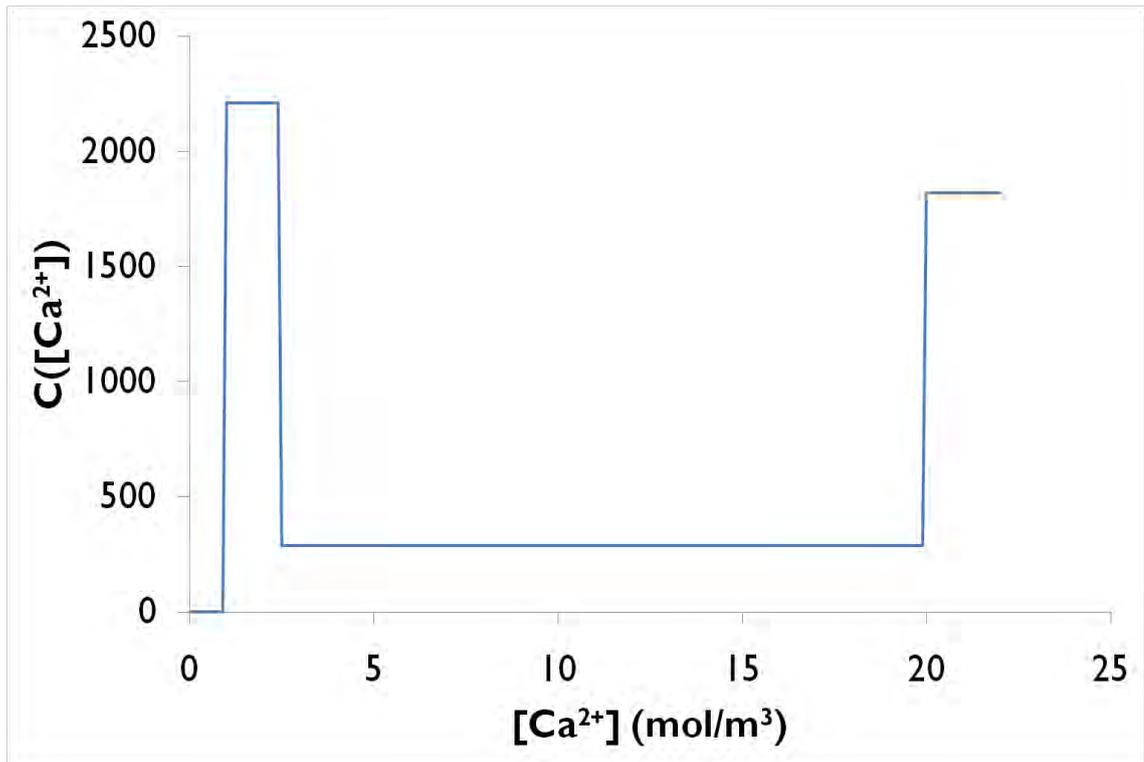


Figure IV-49 : Terme capacitif $C([Ca^{2+}])$ en fonction de $[Ca^{2+}]$

- Coefficient de diffusion $De-[Ca^{2+}]$

Le coefficient de diffusion De est estimé à partir de l'expression fournie par Tognazzi [Tognazzi, 1998] donnée par la relation (I-82). L'évolution de ce coefficient en fonction de la concentration en calcium en solution $[Ca^{2+}]$ est donnée sur la Figure IV-50 :

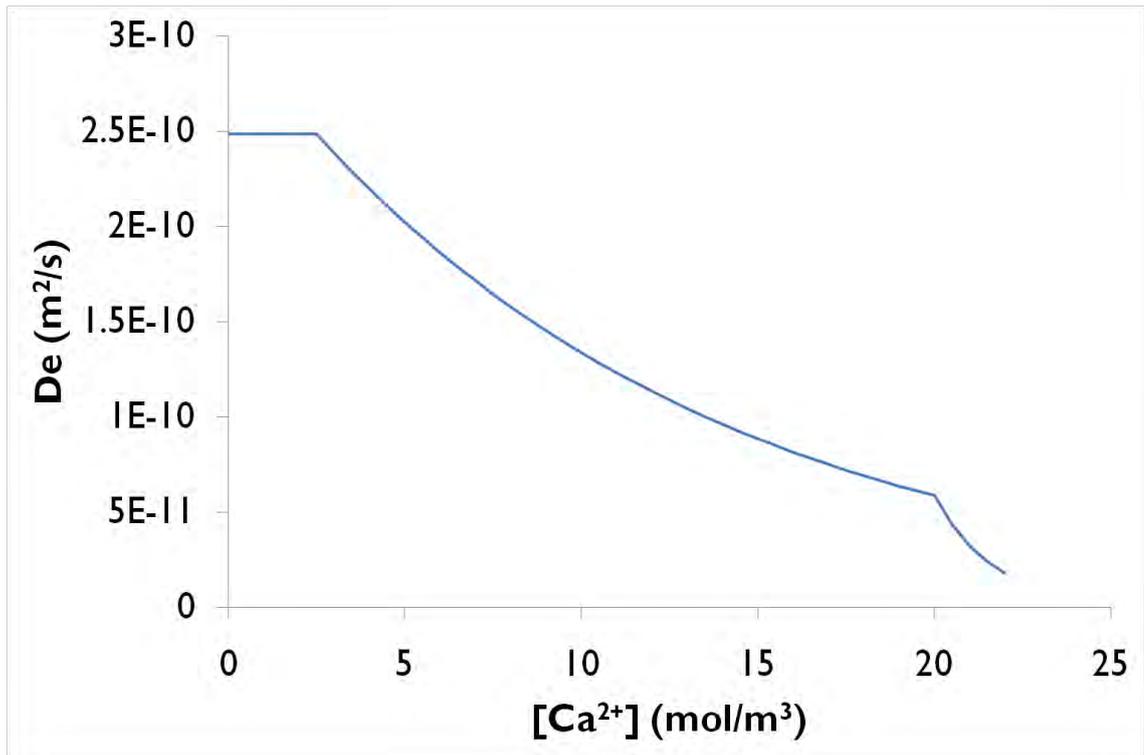


Figure IV-50 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de $[Ca^{2+}]$

IV.B.2.2 Conditions initiales et aux limites

Comme il a été mentionné précédemment, le modèle est mis en œuvre pour simuler la décalcification de notre pâte de ciment CEMI. En fait, nous nous sommes basés sur ces résultats de simulation pour la conduite de nos essais. L'échantillon considéré est un prisme de dimensions $4 \times 4 \times 0,8 \text{ cm}^3$ dégradée de façon unidirectionnelle dans le sens de l'épaisseur.

Par raison de symétrie, nous ne considérons qu'une moitié d'éprouvette (épaisseur = 0,4 cm). La condition initiale est une valeur de la concentration en calcium en solution $[Ca^{2+}]$ égale à 22 mol/m^3 en tout point du matériau ($Ca_{ini} = 22 \text{ mol/m}^3$), ce qui revient à négliger le transitoire du à la lixiviation des alcalins.

Comme conditions aux limites, nous avons une valeur de $[Ca^{2+}] = 0 \text{ mol/m}^3$ au niveau de la face exposée directement au contact de la solution lixiviante.

IV.B.2.3 Résolution

Comme pour le cas du séchage, la résolution du modèle est effectuée sur le logiciel COMSOL Multiphysics, module diffusion et convection. Nous choisissons de définir un maillage plus fin au voisinage de la surface au contact de la solution lixiviante en raison gradients de concentration initiaux importants. L'attaque est simulée sur 180 j.

Nous donnons ci-après (Figure IV-51 et Figure IV-52) les évolutions théoriques et réelles de la quantité de calcium lixivié et de la profondeur dégradée en fonction de la racine carrée du temps. Notons que la quantité de calcium lixiviée théorique Q_{Ca} est donnée par la relation :

$$Q_{Ca} = \int ([Ca_s]_0 - [Ca_s]) dV \quad \text{IV-50}$$

La profondeur lixiviée correspond quant à elle à la zone du matériau où $[Ca^{2+}] < 22 \text{ mol/m}^3$

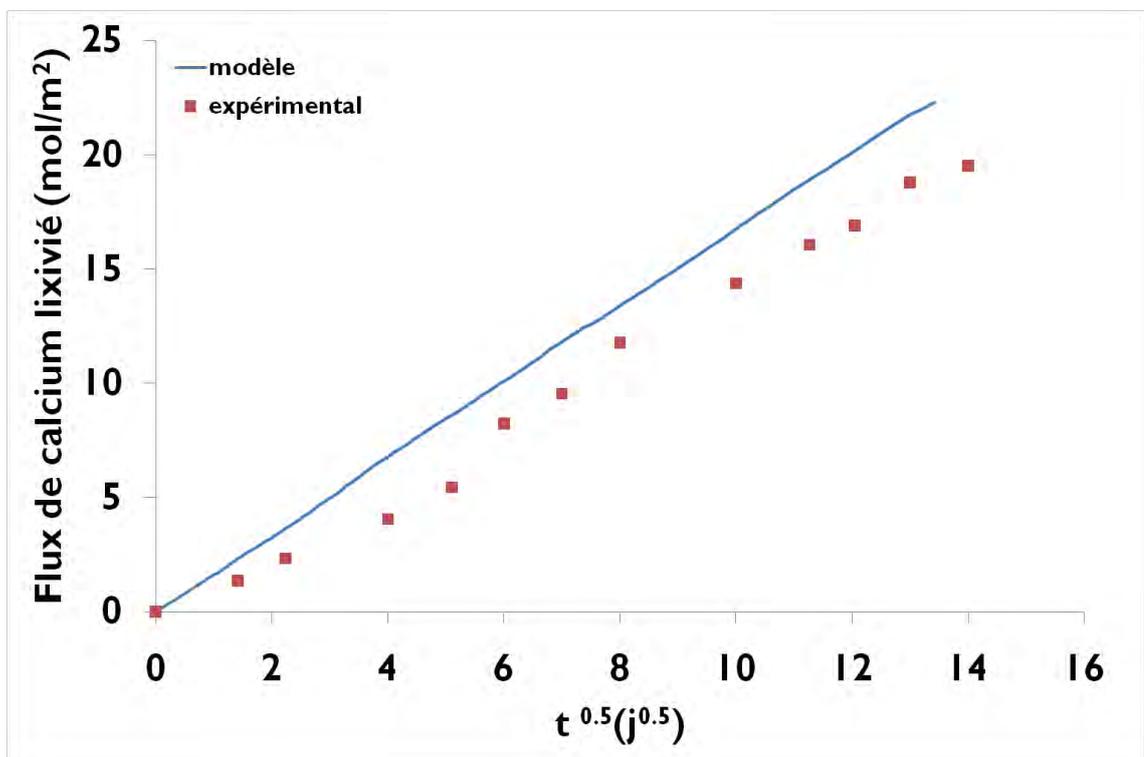


Figure IV-51 : Evolutions théoriques et expérimentales du flux de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps

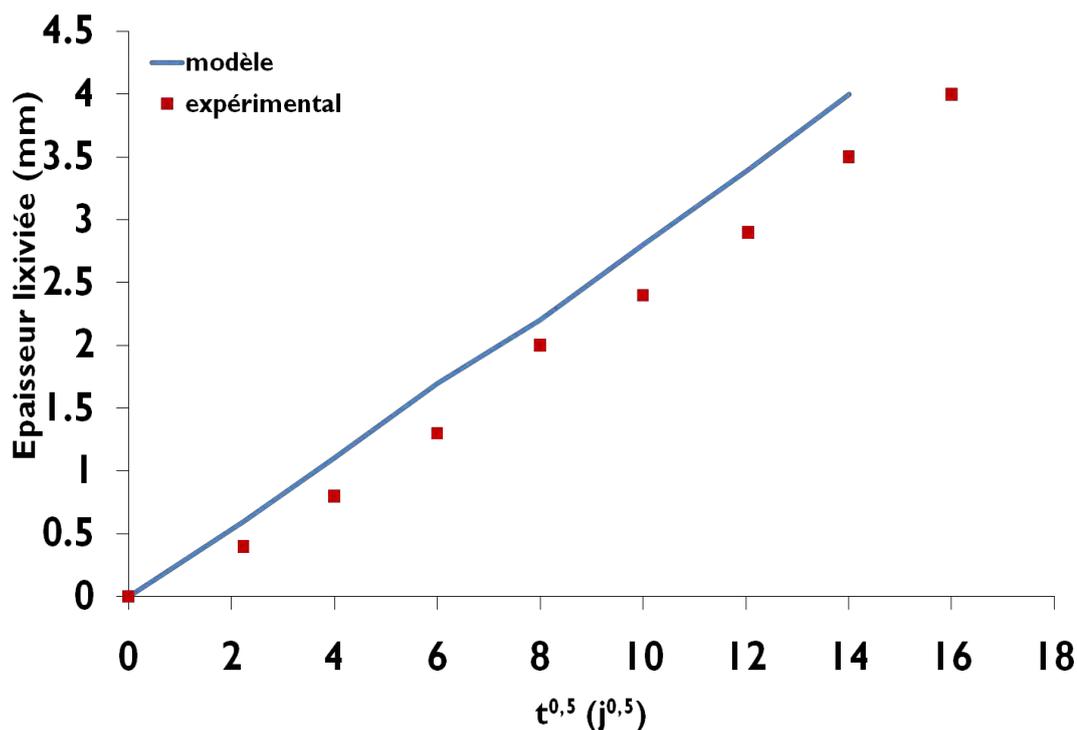


Figure IV-52 : Evolutions théoriques et expérimentales de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps

IV.B.2.4 Commentaires

Les cinétiques simulées sont tout à fait réalistes, le léger décalage en temps par rapport aux essais provient certainement de la non prise en compte de la période initiale nécessaire à la lixiviation des alcalins, qui retarde un peu la lixiviation du calcium. On peut également évoquer le fait que la profondeur dégradée déterminée par projection de phénolphtaléine soit légèrement sous-estimée si l'on se réfère aux observations faites par [Le Bellégo, 2001] qui suggère de multiplier la valeur obtenue par un facteur correcteur de 1,17. (cf. synthèse bibliographique). En effectuant cette correction, nous pouvons constater la bonne concordance entre les valeurs théoriques et expérimentales.

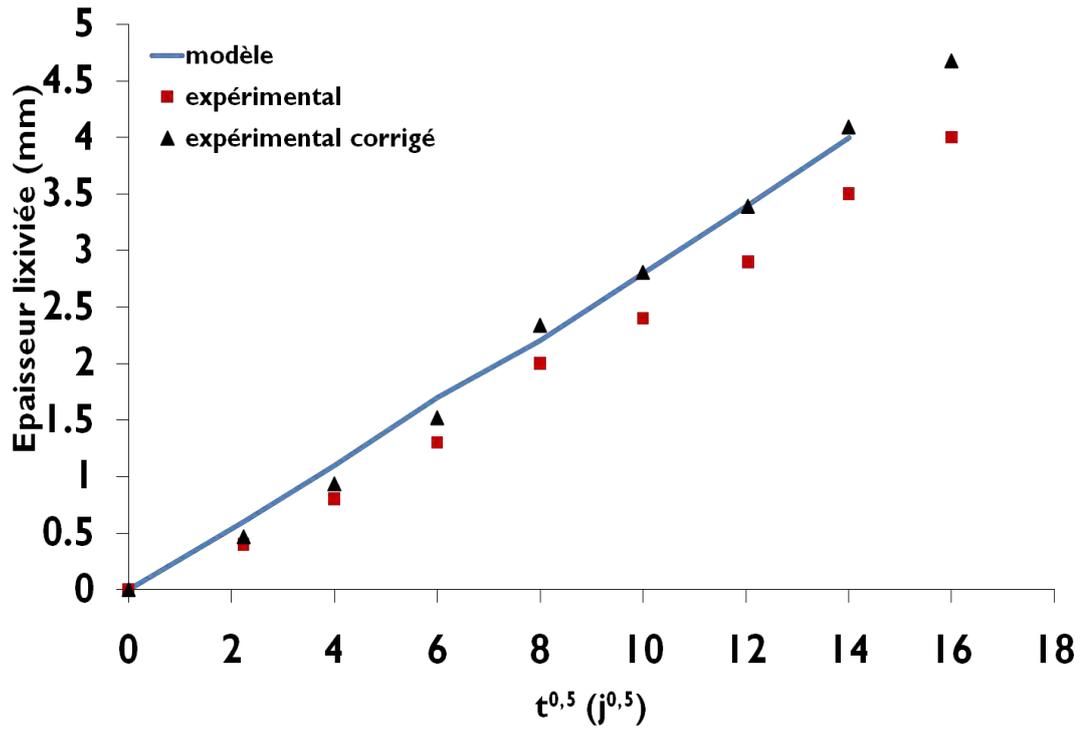


Figure IV-53 : Evolutions théoriques et expérimentales de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps (valeurs expérimentales corrigées)

IV.C Conclusions de la partie modélisation

Nous avons développé pour les matériaux cimentaires un modèle physique de réseau poreux afin de simuler les isothermes de sorption et de désorption d'eau et de prédire n'importe quel cycle d'hystérésis. La modélisation est basée sur une distribution de taille des pores comportant trois modes associés respectivement aux pores des C-S-H, aux pores capillaires moyens et aux larges pores capillaires supposés constitués de microfissures jouant un rôle essentiel dans la perméabilité du matériau saturé. Une juxtaposition de polynômes de degré 2 est mise en jeu pour représenter la distribution de taille des pores. Ainsi un mode est caractérisé par 3 paramètres qui sont : le rayon central du mode r_{mode} , l'amplitude δ et la hauteur ξ . La valeur de δ est fixée à 0,4 avec $r_{\text{C-S-H}}$ égale à 1,5 nm pour le mode associé aux pores des C-S-H et r_{moyen} égale à 9,5 nm pour le mode associé aux pores capillaires moyens. Pour le troisième mode, r_{large} est calculé à partir de la perméabilité intrinsèque à l'éthanol ou au gaz. La hauteur ξ est proportionnelle à la porosité associée respectivement à chacun des modes. La répartition du volume poreux entre les différents modes est obtenue en calculant la quantité d'hydrates formée pour celui des C-S-H et en utilisant la chute initiale de l'isotherme de désorption pour les gros capillaires. La porosité associée au mode central est le complément pour atteindre la porosité totale à l'eau.

Pour gérer l'hystérésis, une fonction de connectivité est associée à la distribution de taille des pores. Pour établir cette fonction, nous faisons l'hypothèse que le séchage d'un pore n'est possible que s'il est directement connecté au réseau sec. La connectivité est approchée par le rapport entre la longueur cumulée des pores affectés par le séchage pour une humidité relative donnée, à la longueur cumulée totale de tous les pores du réseau. Ceci implique d'attribuer aux pores fins une géométrie oblongue aux pores pour éviter qu'il y ait une rétention d'eau trop importante jusqu'aux basses HR, les gros pores restant cylindriques. La gestion de cette géométrie évolutive des pores se fait à l'aide d'un paramètre appelé « rayon critique » qui définit en quelque sorte la transition entre les pores cylindriques et les pores oblongue. La valeur de ce paramètre obtenu par analyse inverse est de 1,6 nm pour l'ensemble des matériaux sains testés. Outre sa capacité à simuler les cycles de séchage-humidification, le modèle permet également d'évaluer de manière tout à fait satisfaisante la surface spécifique ainsi que les perméabilités relatives au gaz et au liquide. Les perméabilités relatives théoriques au liquide ont d'ailleurs été utilisées dans la modélisation du séchage du béton B1 et de la pâte de ciment P, ont permis de restituer convenablement les résultats expérimentaux.

La transposition du modèle au cas des isothermes en température et au cas des matériaux dégradés (carbonatés et lixiviés) a été proposée. Pour le cas des isothermes en température, les modifications apportées vis-à-vis du modèle initial sont une réévaluation du troisième mode poreux associé aux pores larges pour prendre en compte de l'évolution de la perméabilité intrinsèque, l'augmentation de la connectivité du réseau poreux à travers le décalage du rayon critique à 2,5 nm et de la valeur centrale du mode r_{moyen} à 15 nm et enfin la réduction du nombre de couches d'eau adsorbées.

Dans le cas des matériaux lixiviés, le mode et le volume poreux correspondant initialement aux C-S-H sont conservés. Par contre, les 2 autres modes poreux sont réévalués. Le mode associé aux pores larges est toujours calibré via la valeur de perméabilité intrinsèque (à l'éthanol ou au gaz) ainsi que la chute initiale de l'isotherme aux fortes HR. Le rayon du mode attribué aux capillaires moyens passe quant à lui de 9,5 à 30 nm. Néanmoins, ces modifications n'auront pas suffi à augmenter suffisamment la connectivité de ces derniers. Pour ce faire, il a fallu grossir le rayon critique r_{cr} à 4,5 nm. Cette augmentation du rayon critique est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux qui font état d'un raffinement des petits pores du au retrait de décalcification qui engendre une densification de la morphologie des C-S-H.

Enfin concernant les matériaux carbonatés, le modèle initial est modifié de façon à prendre en compte, outre la chute de porosité qui affecte notamment les pores capillaires moyens, la création d'une macroporosité supplémentaire par le retrait du gel de silice créé par la décalcification des C-S-H et responsable d'une augmentation de la perméabilité intrinsèque plus ou moins compensée par la chute de porosité capillaire. Le mode et volume poreux associés initialement aux pores de C-S-H se retrouve cependant modifiés contrairement au cas de la lixiviation. Enfin, pour restituer de manière convenable l'augmentation de la connectivité au niveau des pores capillaires moyens, la valeur du rayon r_{moyen} est décalée à 14 nm et le rayon critique à 2,2 nm. Cette augmentation du rayon critique corrobore la polymérisation du gel de silice justement à l'origine du retrait de carbonatation.

Les deux dernières parties de ce chapitre ont permis de valider le modèle de transfert hydrique sous hypothèse simplificatrice de pression de gaz constante, et le modèle de décalcification en milieu saturé. L'analyse de la part diffusive et de la part convective du flux hydrique en condition de séchage a par ailleurs permis de mettre en lumière un aspect critique de la théorie de la cicatrisation : à savoir la forte dépendance du taux de transfert de l'eau liquide à la valeur de l'humidité relative. Pour le béton étudié ici, une humidité de l'ordre de

40 à 50% conduit à une forte diminution du flux convectif au profit du flux diffusif, limitant ainsi les possibilités de transfert de calcium vers la fissure et par conséquent la capacité de cicatrisation de celle-ci, conformément à ce qui a été observé expérimentalement.

Une perspective intéressante à ce travail consistera à mettre en œuvre simultanément le modèle de réseau poreux, le modèle de séchage à deux flux (convectif et diffusif), le modèle de décalcification, et à adjoindre un modèle de carbonatation pour proposer in fine une modélisation globale du processus de colmatage des fissures en milieu partiellement saturé ou totalement saturé. Il est clair, à la vue des résultats précédents, que le succès d'un tel modèle repose étroitement sur la finesse de la modélisation de la perméabilité relative à l'eau, elle-même très dépendante du réalisme du modèle de réseau poreux en bord de fissure, zone sujette simultanément à de la décalcification, de la carbonatation et à des transferts convectifs. La mise en œuvre du modèle devra également s'affranchir de l'hypothèse de pression de gaz constante si son domaine d'utilisation doit être élargi à des configurations qui le nécessitent.

Conclusions et perspectives

Nous nous sommes fixés comme objectif dans ce travail de thèse d'acquiescer les différents outils nécessaires à la modélisation dans un matériau cimentaire du processus de cicatrisation d'une fissure par carbonatation.

L'enjeu consistait donc en l'étude et la modélisation des différents phénomènes intervenant dans le processus, à savoir les transferts hydriques et gazeux, la décalcification des hydrates de la pâte de ciment, la précipitation des carbonates de calcium et surtout la modification de la structure poreuse dans la zone du matériau contiguë à la fissure et ses répercussions sur l'évolution des propriétés de transfert notamment des isothermes de sorption d'eau. Une attention particulière a été accordée à l'effet d'hystérésis étant donné que l'histoire hygrométrique du matériau peut évoluer et que son état hydrique en est totalement dépendant. D'autre part, peu d'études y ont été consacrées auparavant notamment dans le cas d'un matériau cimentaire. Or ceci constitue un outil nécessaire pour la modélisation de l'ensemble des problèmes liés aux altérations physico-chimiques des milieux poreux non saturés. Pour une modélisation correcte du processus de cicatrisation, nous avons donc développé un modèle physique de réseau poreux permettant la prédiction des cycles hystériques lors des cycles de séchage-humidification, qui sera dans la perspective de ce travail associé aux bilans de masse décrivant les différentes interactions entre les phases liquide, solide et gazeux. Ce modèle de réseau poreux repose sur une distribution idéalisée de taille des pores à 3 modes, associés respectivement aux pores des C-S-H, aux pores capillaires moyens et aux pores capillaires larges. Chacun des modes poreux est représenté par une densité statistique approchée par des polynômes. La répartition du volume poreux entre ces 3 modes requiert la connaissance de la composition chimique du ciment utilisé, la formulation du matériau, son degré d'hydratation ainsi que sa porosité accessible à l'eau et sa perméabilité intrinsèque mesurée à l'éthanol ou au gaz. Tous les paramètres du modèle sont figés à l'exception de la valeur centrale du mode associé aux capillaires larges. Ces derniers sont attribués à des microfissures, conséquence d'un effet de retrait empêché de la pâte de ciment dû à la présence de granulats, ou éventuellement des auréoles de transition qui sont des zones privilégiées de transfert. La présence de ces pores capillaires larges est visible sur les courbes porosimétriques obtenues par intrusion de mercure et a également été mise en évidence sur des essais de perméabilité au gaz sur des éprouvettes quasiment saturées. Ces pores capillaires larges sont considérés comme étant responsables de la chute brutale de l'isotherme de désorption aux fortes HR et conditionneraient donc en partie la perméabilité du matériau

saturé. Précisons que pour la caractérisation du réseau poreux, nous avons mis en jeu la perméabilité à l'éthanol ou au gaz en l'absence d'interactions avec le matériau cimentaire. La gestion de l'hystérésis dans le modèle se fait par l'intermédiaire d'une fonction de connectivité des pores. Cette dernière est construite sur la base des résultats obtenus lors des cycles de séchage-humidification montrant que le drainage du réseau poreux se fait essentiellement via les petits pores en raison de l'effet « bouteille d'encre » marqué. Ceci montre surtout que les pores fins sont fortement connectés sur eux-mêmes ainsi que sur le reste du réseau poreux, ce que nous avons expliqué par leur longueur développée importante. Ceci nous a ainsi donné l'idée d'exprimer la fonction de connectivité par rapport à la longueur développée des pores, à l'exception bien sûr des pores capillaires larges dont la connectivité est supposée maximale. Pour éviter cependant qu'il y ait une rétention trop importante dans le matériau jusqu'aux basses HR, une géométrie oblongue est attribuée aux pores fins. Cette configuration semble d'ailleurs conforme à la structure en feuillets des C-S-H. La transition entre la géométrie oblongue et la géométrie cylindrique est gérée par l'intermédiaire d'un paramètre appelé « rayon critique ». Il semble sur un matériau sain la valeur de ce paramètre soit indépendante de la nature du ciment et de la composition du matériau. Même si le modèle reproduit de manière tout à fait satisfaisante les isothermes expérimentales effectuées sur toute une variété de matériaux (pâtes de ciment, mortier, bétons confectionnés avec différents types de ciment), un certain décalage est cependant constaté lorsque la sorption est réalisée après une désorption à 44% HR. Nous avons attribué cette limite du modèle au fait que l'hypothèse d'une resaturation totale de tous les pores drainés reste relativement forte. Il est également possible que le modèle surestime quelque peu le volume de certaines familles de pores même si la porosité totale est retrouvée. Quoiqu'il en soit, nous apporterons ultérieurement une amélioration vis-à-vis de cet aspect du modèle. Nous pouvons cependant dire que le modèle est relativement complet puisqu'il rend également compte de façon réaliste de certaines caractéristiques de la structure poreuse dont la surface spécifique et permet aussi de prédire les valeurs de perméabilité relative au liquide et gaz.

Même si la prise en compte de l'effet de la température est prévue dans le modèle original à travers le modèle BET, il ne parvenait pas dans sa version initiale à restituer correctement, à partir du calage effectué à 20°C, les résultats obtenus à 50 et 80°C pour lesquels une diminution significative de l'hystérésis est constatée. Ceci s'explique par différents facteurs concomitants tels que l'amplification des modes de transport de l'humidité sous forme vapeur (perméabilité et diffusion), la diminution de la viscosité dynamique de

l'eau liquide, l'augmentation de la perméabilité intrinsèque, la surestimation du nombre de couches d'eau adsorbées et d'une possible modification microstructurale au sein du matériau. Les modifications apportées vis-à-vis du modèle ont porté sur la réévaluation l'évolution de la microstructure en température via un ajustement du mode poreux associé aux pores larges (principalement responsables de la perméabilité du matériau saturé), une évolution de la connectivité du réseau poreux (à travers le décalage du rayon critique et de la valeur centrale du mode associé aux pores capillaires moyens) a également été proposée dans ce but. D'autre part une correction du nombre de couches d'eau adsorbées prévues par le modèle BET a été proposée pour prendre en compte la diminution de l'adsorption constatée en température. Une amélioration pourra être effectuée ultérieurement en utilisant des formes plus évoluées du modèle BET comme le modèle GAB ou celui de Pickett.

Les résultats des essais de lixiviation sur pâte de ciment avec de l'eau déminéralisée à pH maintenu constant, ont montré outre la création de nouveaux modes poreux au sein de la porosité capillaire, un raffinement des petits pores, conséquence d'un retrait de décalcification. Néanmoins, le mode et le volume poreux associés aux C-S-H restent globalement inchangés. A l'issue de la lixiviation, la connectivité du réseau est augmentée et ce, dès les fortes HR. L'hystérésis entre les isothermes de première désorption et de première adsorption est donc fortement atténuée. Ceci est intégré dans le modèle à travers une réévaluation du mode poreux associé aux pores capillaires larges mais également par un grossissement de la valeur du rayon critique et de la valeur centrale du mode associé aux pores capillaires moyens. Notons que le grossissement du rayon critique qui a pour effet d'aplatir davantage les petits pores est tout à fait cohérent avec le raffinement de ces derniers. Le caractère diffusif du processus de lixiviation a été mis en évidence par l'évolution linéaire de la profondeur dégradée et du flux de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps. Les résultats obtenus ont également montré un re-largage des alcalins qui se fait progressivement suivant l'évolution de la dégradation. Ces derniers sont par la suite épuisés au bout d'un certain temps étant faiblement présents dans la matrice cimentaire. Les valeurs expérimentales obtenues sont correctement restituées par un modèle classique de décalcification négligeant la présence initiale des alcalins.

Les modifications microstructurales observées sur les matériaux carbonatés sont la diminution du mode poreux attribué aux C-S-H et la formation d'une nouvelle macroporosité conséquence du retrait de carbonatation que nous attribuons comme pour la décalcification retrait du gel de silice issu de la décalcification des C-S-H. Cette formation de macroporosité

favorise la connectivité des pores capillaires et donc le drainage du réseau poreux aux fortes HR. Par contre, une baisse de connectivité est observée aux HR intermédiaires probablement dû à un colmatage partiel de la famille de pores concernés et donc une isotherme qui passe plus haut aux faibles HR. On constate cependant qu'il reste toujours de l'hystérésis entre les isothermes de première désorption et de première adsorption. Ceci montre une fois de plus le rôle prépondérant des pores fins dans le drainage du réseau. Les modifications apportées vis-à-vis du modèle original pour le transposer au cas des matériaux carbonatés sont à peu près les mêmes que celles effectuées dans le cas des matériaux lixiviés, car les deux phénomènes sont tout de même assez liés. La dépendance du potentiel de carbonatation vis-à-vis de l'état hydrique du matériau a été vérifiée au cours des essais de carbonatation accélérée. Le béton B1 qui présente à 65% HR un degré de saturation plus faible que le béton B2, connaît un colmatage de sa porosité en surface. Bien sûr, il faut également tenir compte de la teneur élevée en portlandite du béton B1. La carbonatation totale des matériaux d'essais, nécessaire surtout à la caractérisation de l'évolution de la structure poreuse a pu être obtenue en soumettant les échantillons testés à des cycles de séchage-humidification afin de favoriser la pénétration du CO₂.

Des essais propres à la cicatrisation de fissure ont bien sûr été réalisés à la fois pour évaluer le potentiel de cicatrisation en fonction des conditions expérimentales qui sont l'ouverture de fissure, le gradient de pression et la composition du fluide percolant, pour la mise en évidence des phénomènes de décalcification et de carbonatation mais surtout pour la validation ultérieure du modèle de cicatrisation. La cicatrisation voire le colmatage d'une fissure ont été observés dans le cas des essais de percolation au liquide (eau chargée en carbonates). La refermeture totale d'une fissure semble s'être produite pour des ouvertures de fissure < 150 µm et un gradient de pression de 2,5 bars/m. Pour une ouverture de fissure de 240 µm, c'est le potentiel de cicatrisation lui-même qui semble être réduit. Néanmoins, malgré des ouvertures de fissure fines, le gradient de pression peut compromettre également le potentiel de cicatrisation. Quant à la teneur en carbonates de la solution percolante, il semble qu'elle contribue à favoriser la vitesse de cicatrisation notamment au début de processus lorsque les ions Ca²⁺ sont encore disponibles sur les bords de la fissure. Afin de compléter davantage cette étude sur la cicatrisation de fissure, des essais supplémentaires avec des conditions expérimentales différentes auraient bien évidemment été souhaitables ; ceci n'ayant pu être effectué faute de temps. C'est une des perspectives à considérer par rapport à la phase expérimentale de notre travail. Dans le cas des essais de percolation au gaz, les résultats

obtenus pour des ouvertures de fissures plus ou moins importantes semblent indiquer un potentiel de cicatrisation quasiment inexistant. Ces observations restent cependant à confirmer sur des essais à venir avec des ouvertures plus faibles.

Même si à l'issue de ce travail, nous disposons pratiquement de tous les éléments nécessaires à la modélisation du processus de cicatrisation de fissure, la mise en œuvre du modèle global n'a pu être effectuée par manque de temps. Ceci constitue l'objectif principal que nous nous fixons pour la suite de l'étude. Malgré ceci, nous avons tout de même pu valider les modèles élémentaires de séchage et de décalcification sur nos résultats expérimentaux. Concernant le modèle de séchage pour lequel nous avons fait l'hypothèse d'une pression de gaz constante pour une première approche, la plupart des paramètres d'entrée sont directement issus du modèle physique de réseau poreux. Nous avons tenté à travers nos simulations de quantifier la part diffusive et convective du flux hydrique pour une valeur de HR imposée. Les résultats obtenus ont montré que la part diffusive devient prépondérante aux alentours de 40% HR. Ceci peut être à l'origine de la limitation du potentiel de cicatrisation d'une fissure dans le cas où celle-ci est traversée par du CO₂ sous forme gazeuse. En effet, c'est la part convective du séchage affectant la zone contigüe à la fissure qui assure le transport des ions Ca²⁺ vers la fissure. Ceci montre toute l'importance d'une modélisation correcte des perméabilités relatives qui doit notamment tenir compte de l'évolution de la structure poreuse en bord de fissure. Le modèle de réseau poreux développé dans le cadre de l'étude, qui est capable non seulement de restituer les modifications microstructurales d'un matériau cimentaire mais surtout de prédire les évolutions des propriétés de transfert qui en découlent, trouve donc ici tout son intérêt. Maintenant que tous les outils dont nous avons besoin pour construire le modèle global de cicatrisation sont à notre disposition, les perspectives sont naturellement d'une part la mise en œuvre numérique de ce dernier, et d'autre part sa validation à partir des essais réalisés sur le montage expérimental conçu dans le cadre de la thèse.

Références bibliographiques

[ACI, 1999] : ACI Manual of Concrete Practice. Part 2, “Construction practices and inspection pavements”, ACI 305R-91, 1999.

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

[Adenot et *al.*, 1996] : Adenot.F, Maury J, Influence du pH sur la dégradation chimique des pâtes de CPA et CLC, Note technique du CEA, SESD 96.20, 1996.

[Adenot et Faucon, 1998] : Adenot F, Faucon P, Modélisation du comportement à long terme des bétons utilisés dans le stockage des déchets radioactifs, Concrete : from Material to Structure, Proceedings of the International Conference, Edited by Bournazel JP and Malier Y, Rilem Proceedings, 1998, pp 277-288.

[Adenot et Aspart, 1998] : Adenot F, Aspart A, Modélisation de l’influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d’une pâte de ciment, Congrès Science des Matériaux et Propriétés des bétons, 1ères rencontres internationales, Toulouse, 5-6 mars 1998.

[AFPC, 1997]: AFPC-AFREM, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse, 1997.

[Ahrenholz et *al.*, 2008] : Ahrenholz B, Tölke J, Lehmann.P, Peters A, Kaestner A, Krafczyk M, Durner W, Prediction of capillary hysteresis in a porous material using lattice-Boltzmann methods and comparison to experimental data and a morphological pore network model, Advances in water resources, vol. 31, n°9, 2008, pp 1151-1173.

[Ait Mokhtar et *al.*, 2001] : Aït-Mokhtar A, Amiri O, Dumargue P, Sammartino S, A new model to calculate water permeability of cement based materials from MIP results, Advances in Cement Research, vol. 13, n°1, 2001.

[Alahmad,2009]: Alahmad S, Traitement des fissurations dans les ouvrages hydrauliques, Thèse de doctorat de l’Université de Toulouse, 2009.

[Aligizaki,2006] : Aligizaki K, Pore structure of cement based materials, testing, interpretation and requirements , Modern Concrete Technology 12, 2006.

- [Amiri et *al.*, 2005]: Amiri O, Aït-Mokhtar A, Sarhani M, Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry test, *Advances in Cement Research*, vol. 17, n°1, 2005, pp 39-45.
- [Andra, 2001]: Rapport Andra (CR P 0 CTP 01-002/ A), Choix des formulations des bétons de référence : ciment CPA-CEMI : caractéristiques mécaniques et durabilité, 2001.
- [Andra, 2001b]: Rapport Andra (CR P 0 LER 01-004/A), Choix des formulations des bétons de référence, 2001
- [Andra, 2002]: Rapport Andra (C RP 0 CIB 02-01/A), Comportement en milieu non saturé-influence de la phase aérée, juin 2002.
- [Anstice et *al.*, 2005]: Anstice D.J, Page C.L, Page M.M, The pore solution phase of carbonated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n°2, 2005, pp 377- 383.
- [Balayssac et *al.*, 1995]: Balayssac J.P, Détriché Ch.H, Grandet J, Effects of curing upon carbonation of concrete, *Construction and Building Materials*, vol.9, n°2, 1995, pp 91-95.
- [Baroghel Bouny, 2007a]: Baroghel Bouny V, Water vapour sorption experiments on hardened cement based materials, Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007, pp 414-437.
- [Baroghel Bouny, 2007b]: Baroghel Bouny V, Water vapour sorption experiments on hardened cement based materials, Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007, pp 438-454.
- [Baroghel Bouny, 1994]: Baroghel Bouny V, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [Baroghel Bouny et *al.*, 1999]: Baroghel Bouny V, Mainguy M, Lassabatere T, Coussy O, Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high performance cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, pp 1225-1238.
- [Baroghel Bouny et *al.*, 2008]: Baroghel Bouny V, Capra B, Laurens S, La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, in *La durabilité des bétons* sous la direction de Ollivier J.P, Vichot A, 2008

[Bary, 2006]: Bary B, A polydispersed particle system representation of the porosity for non saturated cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pp 2061-2073.

[Bary et Sellier, 2004]: Bary B, Sellier, Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pp 1859-1872.

[Béjaoui et Bary, 2007]: Bejaoui S, Bary B, Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model, *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007, pp 469-480.

[Bentz, 2000] : Bentz D.P, A three-dimensional cement hydration and microstructure development modeling package, Version 2.0, NISTIR 6485, 2000.

[de Boer, 1958] : de Boer J.H, “The shapes of capillaries” in *The Structure and Properties of Porous Materials*, in *Proceedings of the Tenth Symposium*, Colston Research Society University of Bristol, Everett D.H, Stone F.S, Butterworths Science Publications, London, 1958, pp 68-94.

[Bourdette, 1994]: Bourdette B, Durabilité du mortier; prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d’altération, Thèse de doctorat de l’INSA de Toulouse, 1994.

[Breyse et Gérard, 1997]: Breyse D, Gerard B, Modelling of permeability of cement based materials, Part I: Uncracked medium, *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 1997, pp 761-775.

[Brue, 2009]: Brue Flore, Rôles de la temperature et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons, Thèse de doctorat de l’Ecole Centrale de Lille, 2009.

[Brunauer et *al.*, 1938] : Brunauer S, Emmett P.H, Teller E.J, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 1938, pp 309.

[Brunauer et *al.*, 1967] : Brunauer S, Mikhail R Sh, Bodor E.E, Some remarks about capillary condensation and pore structure analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 25, n° 3, 1967, pp 883-892.

[Burdine, 1953] : Burdine N.T, Relative permeability calculations from pore size distribution data, *Trans AIME*, vol.198, n°71, 1953.

[Brooks et Corey, 1966] : Brooks R.H, Corey A.T, Properties of porous media affecting fluid flow, J. Irrig. Drain.Div.,1966, vol.6, n°61.

[Camps, 2005]: Camps G, Caractérisation de la carbonatation des matériaux cimentaires : influence de la nature du liant sur les transferts, Rapport de stage de Master 2 Recherche, INSA-UPS, LMDC, 2005.

[Camps, 2008]: Camps G, Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d'un élément de stockage en béton, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2008.

[Carde, 1996]: Carde C, Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires, Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 1996.

[Carmeliet et al, 1999]: Carmeliet J, Descamps F, Houvenaghel G, A multiscale network model for simulating moisture transfer properties of porous media, Transport in Porous Media, vol.35,1999,pp 67-88.

[Carman, 1935]: Carman P.C, Trans. Inst. Chem. Eng., London, 15, 1935, 150.

[Carniglia, 1986] : Carniglia S.C, Construction of the tortuosity factor from porosimetry, Journal of catalysis, vol. 102, n° 2, pp 401-418.

[Cassagnabère et Verdier, 2009]: Cassagnabere F, Verdier J, Effect of W/C ratio on physical properties of totally decalcified mortars degraded with ammonium nitrate, Concrete in aggressive aqueous environment, Proceedings of the International RILEM TC 211-PAE Final Conference, edited by Alexander M.G and Bertron A, 2009.

[Ceaklske et Hougen, 1937]: Ceaklske N, Hougen O, Drying of granular solids, Ind. Eng. Chem, vol.29, n°7, 1937, pp 805-813

[Chaussadent, 1997] : Chaussadent T, Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, Rapport du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (Paris) , thème de recherche OA 9, 64 pages.

[Chen et *al.*, 2006] : Chen J.F, Thomas J.J, Jennings H.M, Decalcification shrinkage of cement paste, Cement and Concrete Research, vol. 36, 2006, pp 801-809.

[Codina, 2007]: Codina M, Les bétons bas pH, Formulation, caractérisation et étude à long terme, Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 2007.

[Corey, 1954]: Corey A.T, The interrelation between gas and oil relative permeabilities , Prod. Mon, vol.19, n°38, 1954.

[Comiti et Renaud, 1989] : Comiti J, Renaud M, A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drops measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles, Chemical Engineering Sciences, vol.44, pp 1539-1545.

[Coussy et *al.*, 2001]: Coussy O, Baroghel Bouny V, Dangla P, Mainguy M, Evaluation de la perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage, Revue Française de Génie Civil, Numéro Spécial "Transferts 2000", vol.5, n°1-2, 2001,

[Cui et Cahyadi, 2001] : Cui L, Cahyadi J.H, Permeability and pore structure of OPC paste, Cement and Concrete Research, vol. 31, 2001, pp 277-282.

[Crausse, 1983]: Crausse P, Etude fondamentale des transferts couplés de chaleur et d'humidité en milieux poreux non saturés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1983.

[Dal Pont, 2004]: Dal Pont S, Lien entre la perméabilité et l'endommagement dans les bétons à haute température, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.

[Daimon et *al.*, 1977]: Daimon M, Abo-El-Enein S.A., Hosaka G.,Goto S., Kondo R., Pore Structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society, vol. 60, n° 3-4, 1977 pp 110-114

[Duval, 1992] : Duval R, La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, in La durabilité des bétons, sous la direction de Ollivier J.P, 1992.

[De Vries et Kruger, 1966]: de Vries D.A, Kruger A.J, On the value of diffusion coefficient of water vapour in air, Phénomènes de transport avec changement de phase dans les milieux poreux ou colloïdaux, ed.CNRS, 1966, pp 561-572.

[Dewaele et *al.*, 1992]: Dewaele P.J, E.J Reardon, Dayal R, Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation, Cement and Concrete Research, vol. 21, 1991, pp 441-454.

[Dieb et Hooton , 1994] : El Dieb A S, Hooton R.D, Evaluation of the Katz Thompson model for estimating the water permeability of cement based materials from mercury intrusion porosimetry data, Cement and Concrete Research, vol. 24, n° 3, 1994, pp 443-455.

[Dullien, 1979] : Dullien F, Porous Media Fluid Transport and Pore Structure, New York Academic Press, 1979

[Edvardsen, 1999]: Edvardsen C, Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, ACI Materials Journal, vol. 96, n°4, 1999, pp 448-455

[Espinosa et Franke, 2006a] : Espinosa R.M, Franke L, Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste, Cement and Concrete Research, vol. 36, 2006, pp 1969-1984.

[Espinosa et Franke, 2006b] : Espinosa R.M, Franke L, Ink-bottle pore method: prediction of hygroscopic water content in hardened cement paste at variable climatic conditions, Cement and Concrete Research, vol. 36, 2006, pp 1954-1968.

[Faucon et *al.*, 1998]: Faucon P, Adenot F, Jacquinet J.F, Petit J.C, Cabrillac R, Jorda M, Long term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation, Cement and Concrete Research, vol. 28, n°6, 1998, pp 847-857.

[Feldman et Sereda, 1970]: Feldman R.F, Sereda P.J, A new model for hydrated Portland cement and its practical implications, Engineering Journal of Canada, vol. 53, n° 8-9, 1970, pp 53-59

[Gagné et *al.*, 2001] : Gagné R, François R, Masse P, Chloride prenatration testing of cracked mortar samples, in Banthia N, Sakai K, Gjory O.E, Concrete under severe conditions 1, Vancouver 2001, pp 198-205

[Gérard , 1996] : Gérard B, Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs, Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1996.

[Gérard et *al.*, 2002] : Gérard B, Le Bellégo C, Bernard O, Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments, Materials and Structures, vol.35, décembre 2002, pp 632-640.

[Gallé, 2001] : Gallé C, Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry – a comparative study between oven-,vacuum-,and freeze-drying, Cement and Concrete Research, vol. 31, 2001, pp 1467-1477

- [Gawin et *al.*, 2008] : Gawin D, Pesavento F, Schrefler B.A, Modeling of cementitious materials exposed to isothermal calcium leaching, considering process kinetics and advective water flow, *International Journal of Solids and Structures* , vol. 45, 2008, pp 6221-6240.
- [Goñi et Guerrero, 2003] : Goñi S, Guerrero A, Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste, *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, pp 21-26
- [GranduBé, 2007]: *Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons*, sous la direction de Arliguie G et Hornain H, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.
- [Granger et *al.*, 2007]: Granger S, Loukili A, Pijaudier-Cabot G, Chanvillard G, Experimental characterization of the self healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: Mechanical tests and acoustic emission analysis, *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 4, 2007, pp 519-527.
- [Greinner et Ramm, 1995]: Greinner U, Ramm W, Air leakage characteristics in cracked concrete, *Nuclear, engineering and design*, vol. 156, 1995, pp 167-172.
- [Hearn, 1997] : Hearn N, Self sealing, autogenous healing and continued hydration, what is the difference, *Materials and Structures*, vol.31, n°8, pp 563-567.
- [Schneider et Herbst, 1989] : Schneider U, Herbst H.J, Permeabilitaet und porositaet von Beton bei hohen temperaturen, *Deutscher Ausschuss fuer Stahlbeton*, 1989, pp 23-52.
- [Hilpert et *al.*, 2003] : Hilpert M, Glantz R, Miller Cass T, Calibration of pore-network model by a pore-morphological analysis, *Transport in porous media*, vol.51, n°3, 2003, pp 267-285.
- [Houst, 1996]: Houst Y.F, The role of moisture in the carbonation of cementitious materials, *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 2 Jahrgang, Heft 1, 1996, pp 49-66.
- [Houst et Wittmann, 2002] : Houst, Y.F, Wittmann, F.H, Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2007, pp 565-578.
- [Hunt et Tomes, 1962] : Hunt C.M, Tomes L.A, reaction of blended Portland cement paste with carbon dioxide, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 66A, 1962, pp 473-481.
- [Hyvert, 2009] : Hyvert N, Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2009.
- [Hyvert et *al.*, 2010] : Hyvert N, Sellier A, Duprat F, Rougeau P, Francisco P, Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation, *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 11, 2010, pp 1582-1589.

[Isgor et Razaqpur, 2004]: Isgor S.B, Razaqpur A.G, Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, pp 57-73.

[Ishida et *al.*, 2007] : Ishida T, Maekawa K, Kishi T, Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history, *Cement and Concrete Research*, vol. 37, 2007, pp 565-578.

[Ismail, 2006] : Ismail M, Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006

[Jacobsen et Sellevold, 1996] : Jacobsen S., Sellevold E., Self-healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 1996, pp 55-62.

[Jain et Neithalath, 2009] : Jain J, Neithalath, Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water. *Cement and Concrete Composites*, vol.31, 2009, pp 176-185.

[Jennings, 2008]: Jennings H.M, Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 2008, pp 275-289.

[Jensen et Hansen, 2000]: Jensen O.M, Hansen P.F, Water entrained cement based materials, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 4, 2000 pp 647-654.

[Johannesson et Utgennant, 2001] : Johannesson B, Utgennant P, Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, pp 925-931.

[Klinkenberg, 1941] : Klinkenberg L, The permeability of porous media to liquids and gases, American Petroleum Institute, *Drilling and Production Practices*, 1941, pp 200-213.

[Laventis et *al.*, 2000]: Laventis A, Verganelakis D.A, Halse M.R, Webber J.B, Strange J.H, Capillary imbibition and pore characterisation in cement pastes, *Transport in porous media*, vol.39, 2000, pp 143-157.

[Le Bellégo, 2001]: Le Bellégo, Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : Etude expérimentale et analyse numérique, Thèse de doctorat de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2001

- [Leech et *al.*, 2008]: Leech C, Lockington D, Doug Hooton R, Galloway G, Cowin G, Dux P, Validation of Mualem's conductivity model and prediction of saturated permeability from sorptivity, *ACI Materials Journal*, vol.105, Janvier-Février 2008, n°1, pp 44-51.
- [Loosveldt et *al.*, 2002] : Loosveldt H, Lafhaj Z, Skoczylas F, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, *Cement and concrete research*, Vol. 32,2002, p 1357-1363.
- [Lopez et *al.*, 2001] : Lopez R.H, Vidales A.M, Zgrablich G., Determination of the pore size distribution of correlated mesoporous networks, *Granular Matter* vol. 3, 2001 Springer Verlag, pp 69-73.
- [Luikov, 1966] : Luikov A.V, Heat and mass transfer in capillaries porous colloidal bodies, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [Maekawa et *al.* , 2009] : Maekawa K, Ishida T, Kishi T, Multi-scale modeling of structural concrete, 2009.
- [Mainguy, 1999] : Mainguy M, Modèles de diffusion non linéaires en milieux poreux. Applications à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999
- [Mainguy et *al.*, 2000] : Mainguy M, Tognazzi C, Torrenti J.M, Adenot F., Modelling of leaching in pure cement paste and mortar, *Cement and concrete research*, Vol. 30, 2000, pp 83-90
- [Matyka et *al.*, 2008]: Matyka M, Khalili A, Koza Z, Tortuosity-porosity relation in the porous media flow, *Physical Review E*, vol. 78, n°2
- [McBain, 1935]: Mc Bain J.W, An explanation of hysteresis in the hydration and dehydration of gels, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.57, n°4, 1935, pp 699-700.
- [Mehta,1986]: Mehta P.K, *Concrete Structure Properties and Materials*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ, 1986.
- [Mensi et *al.*, 1988]: Mensi R, Acker P, Attolou A, Séchage du béton: analyse et modélisation, *Materials and Structure*, vol.21, 1988, pp 3-12.
- [Mindess et *al.*, 2002]: Mindess S, Young J.F, Darwin D, *Concrete*, 2nd Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ,2002.
- [Millington, 1959] : Millington R, Gas diffusion in porous media, *Science*, vol. 130, 1959, pp 100-102.

- [Monlouis Bonnaire, 2003] : Monlouis Bonnaire J.P , Modélisation numérique des transferts couplés air-eau-sel dans les matériaux cimentaires et les terres cuites, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2003
- [Moyne, 1987] : Moyne C, Transferts couplés chaleur-masse lors du séchage : prise en compte du mouvement de la phase gazeuse, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1987.
- [Mualem, 1976] : Mualem Y, A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, Water Resources Research, vol. 12, n°3, 1976, pp 513-522.
- [Navi et Pignat, 1999] : Navi P, Pignat C, Three dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste, Cement and concrete research, Vol. 29 , pp 509-514.
- [Neville, 2000] : Neville A.M, Propriétés des bétons, traduit par les chercheurs du centre de recherche inter universitaire sur le béton (CRIB), Eyrolles, Paris, 2000.
- [Ngala et Page, 1997] : Ngala V.T, Page C.L, Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cement and concrete research, Vol. 27 , 1997, pp 995-1007.
- [Nguyen, 2005] : Nguyen V.H, Couplage dégradation chimique-comportement en compression du béton, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005
- [Nguyen, 2009] : Nguyen M.D, Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage, Etude de la dégradation des propriétés de transfert, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2009.
- [Nokken et Hooton, 2008] : Nokken M.R., Hooton R.D, Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structure, vol. 41, 2008 pp 1-16
- [Nonat, 2004] : Nonat A, The structure and stoichiometry of C-S-H. Cement and Concrete Research, vol.34, 2004, pp 1521-1528.
- [Nonat, 2008] : Nonat A, L'hydratation des ciments, in La durabilité des bétons sous la direction de Ollivier J.P, Vichot A, 2008
- [Norme, 1] : NF EN 206-1, Béton, Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité, P 18-325-1, Avril, 2004.
- [Norme, 2] : EN 12350-2, Essai pour béton frais, Partie 2 : Essai d'affaissement, P 18-439, Décembre 1999.

[Norme, 3]: NF EN 12350-6, Essai pour béton frais, Partie 6 : Masse volumique, P 18-440, Décembre 1999.

[Norme, 4] : AFNOR NF P 18-353, Mesure du pourcentage d'air occlus dans un béton frais à l'aide de l'aéromètre à béton.

[Norme, 5] : NF EN 12390-3, Essai pour béton durci, Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes, P 18-455, Février 2003

[Norme, 6] : AFNOR NF P18-411, Caractéristiques communes des machines hydrauliques pour essais de compression, flexion et traction des matériaux durs, décembre 1981.

[Ollivier et Torrenti, 2008]: Ollivier J.P, Torrenti J.M, La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert, in La durabilité des bétons sous la direction de Ollivier J.P, Vichot A, 2008

[Papadakis et *al.*, 1991]: Papadakis V.G, Vayenas C.G, Fardis M.N, Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation, ACI Materials Journal, vol.88, n°4, pp 363-373.

[Perrin et *al.*, 1998] : Perrin B, Baroghel Bouny, Chemloul L, Méthode de détermination de la diffusivité hydrique des pâtes de ciment, Materials and Structures, vol.31, 1998, pp 235-241.

[Perlot, 2005] : Perlot C, Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs. Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et de la Faculté de Génie de l'Université de Sherbrooke, 2005.

[Philip et De Vries, 1957] : Philip J.R, De Vries O.A, Moisture movement in porous materials under temperature gradient, Transactions American Geophysical Union, vol.38, n°2, 1957, pp 222-232

[Pihlajavaara, 1968] : Pihlajavaara S.E, Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, Matériaux et Constructions, vol.1, n°6, 1968, pp 521-526.

[Powers et Brownyard, 1946] : Powers T.C, Brownyard T.L, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste , Journal of American Concrete Institute, in 9 parts, vol.18, n°2 à 8, 1946.

[Powers et Brownyard, 1948]: Powers T.C, Brownyard T.L, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste , Journal of American Concrete Institute, Octobre 1946-Avril 1947, in Proceedings vol.43, 1947.

[Poyet, 2009] : Poyet S, Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, Cement and Concrete Research, vol. 39, n°11, 2009, pp 1052-1059.

[Poyet et Charles, 2009] : Poyet S, Charles S, Temperature dependence of the sorption isotherms of the cement based materials, heat of sorption and Clausius-Clapeyron formula, Cement and Concrete Research, vol. 39, n°11, 2009, pp 1060-1067.

[Philippi et Souza, 1997] : Philippi P.C, Souza. H.A, Modelling moisture distribution and isothermal transfer in a heterogeneous porous material, International Journal of multiphase flow, vol. 21, n°4, 1997, pp 667-691.

[Pradhan et *al.*, 2005]: Pradhan B, Nagesh M, Bhattacharjee B, Prediction of the hydraulic diffusivity from pore size distribution of concrete, Cement and Concrete Research, vol. 35, n°9, 2005, pp 1724-1733.

[Purcell, 1949] : Purcell W.R, Capillary pressures-Their measurement using mercury and the calculation of permeability, Trans.AIME, vol.186, n°39, 1949.

[Quenard et Sallee, 1992]: Quenard D, Sallee H, Water vapour adsorption and transfer in cement based materials : a network simulation, Materials and Structure, vol. 25,1992, pp 515-522.

[Ramirez Cuesta et *al.*, 2001] : Ramirez Cuesta A.J, Cordero S, Rojas F, Faccio R. J, Riccardo J.L, On modelling simulation and statistical properties of realistic three dimensional porous networks, Journal of Porous Materials 8, 2001 Kluwer Academic Publishers, Manufactured in The Netherlands, pp 61-76

[Reinhardt et Jooss, 2003]: Reinhardt H.W, Jooss M, Permability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width, Cement and Concrete Research, vol.33, 2003, pp 981-985.

[Richardson, 1999]: Richardson I.G, The nature of C-S-H in hardened cement, Cement and Concrete Research, vol.29, n°8, 1999, pp 1131-1147

[Rizkalla et *al.*, 1984]: Rizkalla S. H, Lau B.L, Simmonds S.H, Air leakage characteristics in reinforced concrete, Journal of structural engineering, vol.110, n°5, 1984, pp 1142-1169.

[Roy et al., 1999]: Roy S. K, Poh K.B, Northwood D.O, Durability of concrete- Accelerated carbonation and weathering studies, Building and environment, vol.34, 1999, pp 597-606.

[Saetta et al., 1993]: Saetta A, Schrefler B.A, Vitaliani R, Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures, vol. 34, 2004, pp 761-772.

[Saetta et Vitaliani, 2004] : Saetta A, Vitaliani R, The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. Cement and Concrete Research, vol. 23, n°4, 1993, pp 571-579.

[Sherwood, 1929] : Sherwood T K, The drying of solids, Ind. Eng. Chem., vol. 21, n°1, 1929, pp 12-16.

[Sellier, 2006]: Sellier A, Modélisations numériques pour la durabilité des ouvrages de génie civil, Mémoire d'habilitation à diriger les recherches, Université Paul Sabatier, Toulouse 2006.

[Sellier et al., 2010]: Sellier A, La Borderie C, Torrenti J.M, Mazars J, The french National project CEOS.FR, Assessment of cracking risk for special concrete structures under THCM stresses, in Concrete under severe conditions – Environment and Loading, volume 1, edited by Castro-Borges P, Moreno E.I, Sakai K, GjØrv. O.E, Banthia N, 2001.

[Sereda et al., 1980]: Serada P.J, Feldman R.F, Ramachandran V.S, Structure formation and development in hardened cement pastes, Sub-Theme VI-1, in Proceedings of the Seventh International Congress on Chemistry of Cement, 1980, pp.VI-1/3-VI-1/44.

[Sing et al.,1985] : Sing K.S.W, Everett D.H, Haul R.A.W, Moscou L., Pierotti R.A.,Rouquérol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and Applied Chemistry, vol.57, n°4, 1985, pp 603-619.

[Song et Kwon., 2007] : Song H.W, Kwon S.J, Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure, Cement and Concrete Research, vol. 37, 2007, pp 909-915.

[Steffens et al., 2002]: Steffens A, Dinkler D, Ahrens A, Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concretes structure, Cement and Concrete Research, vol. 32, n°6, 2007, pp 935-941.

- [Suzuki et *al.*, 1992]: Suzuki T, Takiguchi K, Hotta H, Leakage of gas through cracked concrete cracks, Nuclear, engineering and design, vol.133, 1992, pp 121-130
- [Swenson et Sereda, 1968] : Swenson E.G, Serada P.J, Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrates cement, J. Appl. Chem., 18, 1968, pp 111-117.
- [Taylor, 1997]: Taylor HFW, Cement Chemistry (2nd edition), Thomas Telford, London, 1997.
- [Tennis et Jennings, 2000] : Tennis P.D, Jennings H.M, A model for two types of calcium silicate hydrate in cement paste, Cement and concrete research, Vol. 30, n°1, 2000, pp 101-116.
- [Thiery, 2005] : Thiery M, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires avec prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [Thiery et *al.*, 2003] : Thiery M, Villain G, Jaafar W, Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure, Bulletin de Groupe Francophone d'Humidimétrie et Transferts en milieux poreux, (G F H N), vol.46, n°49, pp 139-144.
- [Tognazzi, 1998] : Tognazzi C, Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation, Thèse de doctorat de l' INSA de Toulouse, 1998.
- [Thiery et *al.*, 2007a] : Thiery M, Baroghel Bouny V, Bourneton N, Villain G, Stéfani C, Modélisation du séchage des bétons, analyse des différents modes de transfert hydrique, Revue européenne de Génie Civil, vol. 11, n°5, 2007, pp 541-577.
- [Thiery et *al.*, 2007b] : Thiery M, Villain G, Dangla P, Platret G, Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials- Effects of the chemical kinetics, Cement and Concrete Research, vol. 37, 2007, pp 1047-1058.
- [Torrenti et *al.*, 1998] : Torrenti J.M, Adenot F, Tognazzi C, Danese F, Poyet S, Application du modèle de dégradation du béton au cas des milieux fissurés et au couplage avec la mécanique, Concrete : from material to structure. Proceedings of the international RILEM conf., Arles, France, 1998
- [Torrenti et *al.*, 1999] : Torrenti J.M, Granger L, Diruy M, Genin P, Modeling concrete shrinkage under variable ambient conditions, ACI Materials Journal, vol. 96, n°1, janvier-février 1999.

[Torrenti et Baroghel Bouny, 2002]: Torrenti J.M, Baroghel Bouny V., Le béton durcissant, in Construire en béton, l'essentiel sur les matériaux, sous la direction de de Larrard F, 2002

[Van Genuchten, 1980]: Genuchten M.V, A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Science of America Journal, vol.44, 1980, pp 892-898.

[Verdier, 2001]: Verdier J, Contribution à la caractérisation de l'évolution du taux de fuite des enceintes de confinement du parc nucléaire, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001.

[Vöckel et al., 2000]: Vöckel R, Gallé C, Dubois M, Lovera P, Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes, Cement and Concrete Research, vol. 30, 2000, pp 521-527.

[Waller, 1999]: Waller V, Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. 1999.

[Wardeh et Perrin, 2006] : Wardeh G, Perrin B, Relative permeabilities of cement based materials : influence of the tortuosity function, Journal of Building Physics, vol.30, n°1, 2006, pp 39-57.

[Wierig, 1984] : Wierig H, Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, Proc. RILEM Seminar, Hannover, 1984 pp 239-249.

[Wittmann, 1977]: Wittmann F, Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 290, Berlin 1977, pp 45-100

[Xi et al., 1994a] : Xi Y, Bazant Z.P, Jennings H.M, Moisture diffusion in cementitious materials, Advanced cement based materials, Adsorption isotherm, vol.1, n°6, 1994, pp 248-257

[Xi et al., 1994b] : Xi Y, Bazant Z.P, Molina L., Jennings H.M, Moisture diffusion in cementitious materials, Moisture capacity and diffusivity, Advanced cement based materials, vol.1, n°6, 1994, pp 258-266.

[Ye et al., 2003]: Ye G, Van Breugel K, Fraaij A.L.A, Three dimensionnal microstructure analysis of numerically simulated cementitious materials, Cement and Concrete Research, vol. 33, 2003, pp 215-222.

[Ye et *al.*, 2006]: Ye G, Lura P, van Breugel K, Modelling of water permeability in cementitious materials, *Materials and Structure*, vol.39, 2006, pp 877-885

[Ying yu et Qui dong, 1987] : Ying Yu L, Qui Dong W, The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure, *ACI-SP 100, Concrete Durability*, 1987, pp 1915-1943.

[Zheng et Zhou, 2008] : Zheng J.J, Zhou X.Z, Analytical method for prediction of water permeability of cement paste, *ACI materials journal*, Vol.105, n°2, 2008, pp 200-206.

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation de la structure des C-S-H d’après [Aligizaki, 2006]: modèle de Powers et Brownyard (a) – modèle de Feldman et Sereda (b) –modèle de Munich (c) –modèle de Jennings et Tennis (d)..... 27

Figure I-2 : Morphologie du C-S-H observé en microscopie à force atomique d’après [Nonat, 2008]..... 29

Figure I-3 : Représentation cristalline de la morphologie du C-S-H d’après [Nonat, 2008] ... 29

Figure I-4 : Grain de ciment en cours d’hydratation d’après [Nguyen, 2009]..... 30

Figure I-5 : Valeurs du degré d’hydratation maximal d’un ciment CEMI pour différents E/C [Waller, 1999] 33

Figure I-6 : Description schématique d’un matériau poreux d’après [Ollivier et Torrenti, 2008] 35

Figure I-7 : Image d’un pore capillaire d’après [Nonat, 2008] 36

Figure I-8 : Classification de taille des pores proposée par [Mehta, 1986] 37

Figure I-9 : Distribution de taille des pores au niveau de la microporosité d’après [Baroghel Bouny, 2007a] 39

Figure I-10 : Processus de d’autocicatrisation d’une fissure par carbonatation [Edvardsen, 1999]..... 43

Figure I-11 : Mécanismes de formation de la calcite dans la fissure [Edvardsen, 1999]..... 43

Figure I-12 : Schéma simplifié du processus d’adsorption : (a) adsorption monomoléculaire, (b) adsorption multicouche, (c) condensation capillaire [Aligizaki, 2006]..... 45

Figure I-13 : Illustration de l’équation de Kelvin Laplace pour le cas d’un ménisque sphérique 47

Figure I-14 : Mécanismes de l’adsorption dans un pore idéalisé [Maekawa et al. 2009]..... 50

Figure I-15 : Illustration des quatre types de transfert d’humidité possibles dans un pore cylindrique suivant l’humidité relative de l’air ambiant [Baroghel Bouny, 1994] 51

Figure I-16 : Cycles d’adsorption/désorption sur béton à base de CEMI à E/C=0,43 [Baroghel Bouny, 2007a] 57

Figure I-17 : Différents types d’hystérésis : (a) Classification proposée par [de Boer, 1958] – (b) Classification IUPAC	58
Figure I-18 : Isothermes de désorption sur bétons à base de CEMI obtenues à 20°C, 50°C et 80°C [Brue 2009]	59
Figure I-19 : Modélisation de l’hystérésis d’après [Ishida et <i>al.</i> , 2007][Maekawa et <i>al.</i> , 2009]	62
Figure I-20 : Courbes de pression capillaire sur un béton ordinaire (BO) et un béton à haute performance (BH) d’après [Baroghel Bouny et <i>al.</i> , 1999].....	66
Figure I-21 : Perméabilité relative au gaz k_{rg} en fonction du degré de saturation, selon différentes approches d’après [Baroghel Bouny, 2007b].....	67
Figure I-22 : Vitesse d’évaporation de l’eau à la surface des structures en béton [ACI, 1999]	72
Figure I-23 : Diagramme d’équilibre entre le rapport Ca/Si des différents hydrates et la concentration en calcium de la solution interstitielle [Faucon et <i>al.</i> , 1998].....	75
Figure I-24 : Zonage de la partie dégradée [Adenot, 1992]	76
Figure I-25 : Comparaison des flux de calcium lixivié lors des attaques par le nitrate d’ammonium de mortiers à base de CEMI et de CEMV [Perlot, 2005]	78
Figure I-26 : Evolution de la distribution porosimétrique du mortier à base de CEMI après dégradation au nitrate d’ammonium [Perlot, 2005]	79
Figure I-27 : Paramètres utilisés dans le modèle de Mainguy et al. [Mainguy et <i>al.</i> , 2000]....	84
Figure I-28 : Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} à l’équilibre en fonction du pH d’après [Thiery 2005].....	86
Figure I-29 : Mécanisme de carbonatation de la portlandite d’après [Thiery, 2005].....	88
Figure I-30 : Evolution de la profondeur carbonatée en fonction du rapport E/C d’après [Baroghel Bouny et <i>al.</i> , 2008].....	89
Figure I-31 : Evolution de la distribution de taille des pores après carbonatation [Thiery, 2005].....	92
Figure I-32 : Isothermes de sorption d’eau sur mortier sain et carbonaté d’après [Hyvert, 2008].....	94

Figure I-33 : Courbes d'évolution du débit lors d'essais de cicatrisation de fissure [Edvardsen, 1999].....	104
Figure II-1 : Perméamètre au liquide développé au LMDC.....	118
Figure II-2 : Schéma de principe du perméamètre Cembureau	119
Figure II-3 : Cellule pour les essais de perméabilité au gaz.....	120
Figure II-4 : Exemple de courbes ATG et DTG pour une pâte de ciment CEMI partiellement CEMI d'après [Thiery, 2005].....	121
Figure II-5 : Interférences des ondes diffusées-phénomène de diffraction	122
Figure II-6 : Dispositif pour les isothermes à 20°C	124
Figure II-7 : Cycles à réaliser pour les isothermes à 20°C.....	125
Figure II-8 : Courbe de suivi de masse lors de l'évaluation de l'effet de condensation (T=80°C, HR=76%)	127
Figure II-9 : Courbe de suivi de masse lors de l'évaluation de l'effet de la carbonatation (T=80°C, HR=50%)	128
Figure II-10 : Mesure de la profondeur carbonatée.....	131
Figure II-11 : Forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de fissuration	134
Figure II-12 : Eléments du cœur expansif.....	134
Figure II-13 : Principe de fissuration d'une éprouvette	135
Figure II-14 : (a) Capteur de déplacement –(b) Courbe d'étalonnage du capteur	137
Figure II-15 : Schéma de principe du banc expérimental pour les essais de percolation.....	138
Figure II-16 : Cellule de préparation du fluide percolant.....	139
Figure II-17 : Coupe de la cellule de percolation.....	140
Figure II-18 : Vue d'ensemble du dispositif pour les essais de percolation.....	141
Figure II-19 : Tranche prélevée sur l'éprouvette pour les observations au MEB (la face exposée étant celle de la fissure)	142
Figure II-20 : Synthèse des différents essais à réaliser dans le cadre de la présente étude	142
Figure III-1 : Distribution de taille des pores du béton B1 (résultat CERIB)	151

Figure III-2 : Distribution de taille des pores du béton B2 (résultat CERIB)	152
Figure III-3 : Distribution de taille des pores du béton B2 ([Andra, 2001b])	152
Figure III-4 : Distributions de taille des pores des bétons B1 et B2 obtenues par Brue [Brue, 2009].....	153
Figure III-5 : Distribution de taille de pores de la pâte de ciment (résultat CEA Marcoule). 153	
Figure III-6 : Variations relatives de masse des bétons lors du 1 ^{er} cycle de séchage-humidification à 20°C (point de départ de l'adsorption : 76% HR).....	156
Figure III-7 : Variations relatives de masse des bétons lors du 2nd cycle de séchage-humidification à 20°C (point de départ de l'adsorption : 55% HR).....	157
Figure III-8 : Variations relatives de masse à 20°C des bétons lors du suivi de cinétique de séchage à HR=44% sur blocs (traits horizontaux = perte de masse issue des mesures d'isothermes à 44% HR)	159
Figure III-9 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B1	160
Figure III-10 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B1F	160
Figure III-11 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B2	161
Figure III-12 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B2F	161
Figure III-13 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton T1	162
Figure III-14 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton T3	162
Figure III-15 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 20°C du béton B1 obtenues respectivement au LMDC (étude) et au LML (Brue)	163
Figure III-16 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 20°C du béton B2 obtenues respectivement au LMDC (étude) et au LML (Brue)	164
Figure III-17 : Variations relatives de masse lors des cycles de séchage-humidification à 20°C sur pâte de ciment.....	167
Figure III-18 : Isothermes de sorption d'eau sur la pâte de ciment.....	168
Figure III-19 : Variations relatives de masse des bétons lors des isothermes de sorption d'eau à 50°C	169

Figure III-20 : Variations relatives de masse à 50°C des bétons lors du suivi de cinétique de séchage à 44% HR sur blocs	170
Figure III-21 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B1	171
Figure III-22 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B1F	171
Figure III-23 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B2	172
Figure III-24 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton B2F	172
Figure III-25 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton T1	173
Figure III-26 : Isothermes de sorption d'eau à 50°C du béton T3	173
Figure III-27 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 50°C du béton B1 obtenues respectivement au LMDC et au LML	174
Figure III-28 : Comparaison entre les isothermes de première désorption à 50°C du béton B2 obtenues respectivement au LMDC et au LML	175
Figure III-29 : Variations relatives de masse des bétons lors des isothermes de sorption d'eau à 80°C	176
Figure III-30 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B1	177
Figure III-31 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B2	177
Figure III-32 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B1F	178
Figure III-33 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton B2F	178
Figure III-34 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton T1	179
Figure III-35 : Isothermes de sorption d'eau à 80°C du béton T3	179
Figure III-36 : Evolution de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment dégradée	180
Figure III-37 : Evolution du flux de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment dégradée	181
Figure III-38 : Evolution des flux d'alcalins lixiviés en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment dégradée	182
Figure III-39 : Comparaisons entre les distributions de taille des pores sur pâte saine et pâte lixiviée (résultats CEA Marcoule).....	187

Figure III-40 : Isothermes de sorption d'eau sur la pâte de ciment lixiviée.....	188
Figure III-41 : Evolution de la profondeur carbonatée sur le béton B2 en fonction de la racine carrée du temps.....	190
Figure III-42 : Variations relatives de masse des bétons B1 et B2 lors des essais de carbonatation accélérés (échantillons préconditionnés à une HR interne de 55% avant le lancement des essais)	191
Figure III-43 : Variations relatives de masse des bétons B1 et B2 lors des essais de carbonatation accélérés (échantillons séchés totalement avant le lancement des essais).....	192
Figure III-44 : Courbes ATG et DTG obtenues sur le béton B1 carbonaté	195
Figure III-45 : Courbes ATG et DTG obtenues sur pâtes de ciment saine et carbonatée	196
Figure III-46 : Diffractogramme de la pâte de ciment carbonatée	197
Figure III-47 : Comparaisons entre les distributions de taille des pores sur pâte saine et pâte carbonatée (résultats CEA Marcoule)	201
Figure III-48 : Distributions de taille des pores sur le béton B1 carbonaté (résultats CEA Marcoule)	204
Figure III-49 : Variations relatives de masse du béton B1 carbonaté lors des cycles de séchage-humidification à 20°C	208
Figure III-50 : Variations relatives de masse du béton B2 carbonaté lors des cycles de séchage-humidification à 20°C	208
Figure III-51 : Variations relatives de masse de la pâte de ciment carbonatée lors des cycles de séchage-humidification à 20°C	209
Figure III-52 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B1 carbonaté.....	209
Figure III-53 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C du béton B2 carbonaté.....	210
Figure III-54 : Isothermes de sorption d'eau à 20°C de la pâte de ciment carbonatée	210
Figure III-55 : Comparaison des isothermes du béton B1 à l'état sain et à l'état carbonaté..	211
Figure III-56 : Comparaison des isothermes du béton B2 à l'état sain et à l'état carbonaté..	211
Figure III-57 : Evolution du processus de cicatrisation pour différentes ouvertures de fissure et différents gradients de pression d'après [Edvardsen, 1999].....	214

Figure III-58 : Evolution du débit sur les éprouvettes P1,P2, B1-1 et B1-2	216
Figure III-59 : Evolution du débit sur l'éprouvette B1-3	216
Figure III-60 : Mise en évidence du contraste entre les surfaces de 2 éprouvettes fissurées : (1) non soumise à un essai de percolation - (2) soumise à un essai de percolation (Grossissement x175).....	217
Figure III-61 : Image de la fissure sur l'éprouvette P-1 après déconfinement ($w' = 150\mu\text{m}$)..	219
Figure III-62 : Image de la fissure sur l'éprouvette P-2 après déconfinement ($w' = 250\mu\text{m}$)..	219
Figure III-63 : Image de la fissure colmatée sur toute sa longueur : éprouvette B1-1 ($w' = 0\mu\text{m}$)	220
Figure III-64 : Image de la fissure sur l'éprouvette B1-2 ($w' = 150\mu\text{m}$)	220
Figure III-65 : Mode de prélèvement des échantillons pour les analyses au MEB.....	223
Figure III-66 : Mise en évidence de la présence d'un champ de calcite sur la surface de fissure : (a) et (b) Côté intrados- (c) et (d) Côté extradados	224
Figure III-67 : Images au MEB montrant l'existence d'une pente au niveau de la surface de fissure : (a) sur pâte de ciment - (b) sur béton.....	225
Figure III-68 : (a) Détection de la présence de cristaux de carbonates de calcium sur la surface de fissure – (b) Zoom sur la zone entourée	225
Figure III-69 : (a) Image d'un pore tapissé de carbonates de calcium dans la surface de fissure (sur pâte de ciment) – (b) Zoom sur la zone entourée.....	226
Figure III-70 : Diffractogramme d'un prélèvement réalisé en surface de fissure	227
Figure III-71 : Profils EDS de la teneur en CaO pour la mise en évidence de décalcification dans le processus de cicatrisation.....	229
Figure III-72 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Pâte P-1)	230
Figure III-73 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Pâte P-2)	230
Figure III-74 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Béton B1)	231

Figure III-75 : Evolutions des quantités d'espèces présentes dans les prélèvements (Béton B2).....	231
Figure IV-1 : Mode poral idéalisé à partir de la jonction de 4 tronçons paraboliques.....	239
Figure IV-2 : Gestion de l'hystérésis via la distribution de taille des pores	240
Figure IV-3 : Géométrie oblongue des pores fins	242
Figure IV-4 : Distributions de taille des pores des matériaux considérés pour la validation du modèle	252
Figure IV-5 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 à 20°C	252
Figure IV-6 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 à 20°C	253
Figure IV-7 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1F à 20°C	253
Figure IV-8 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2F à 20°C	254
Figure IV-9 : cycles de séchage-humidification sur le béton T1 à 20°C	254
Figure IV-10 : Cycles de séchage-humidification sur le béton T3 à 20°C	255
Figure IV-11 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte de ciment à 20°C	255
Figure IV-12 : Cycles de séchage-humidification sur le mortier M à 20°C	256
Figure IV-13 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte CO à 20°C.....	256
Figure IV-14 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte C à 20°C	257
Figure IV-15 : Effets de la variation de r_{large} sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $r_{large} = 180$ et 500 nm).....	259
Figure IV-16 : Effets de la variation de r_{C-S-H} et r_{moyen} sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $r_{C-S-H} = 2,5$ nm et $r_{moyen} = 15$ nm)	260
Figure IV-17 : Effet de la variation de δ sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $\delta = 0,18$).....	261
Figure IV-18 : Effet de variation de δ sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $\delta = 0,6$).....	262
Figure IV-19 : Effet de la variation de r_{cr} sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec $r_{cr} = 2,5$ nm et $r_{cr} = 1$ nm)	263

Figure IV-20 : Effet du nombre de discrétisations de la distribution de taille des pores sur les résultats du modèle (simulations effectuées sur béton B1 avec respectivement 25, 50, 100 et 1000 discrétisations).....	264
Figure IV-21 : Limites du modèle dans la prédiction des isothermes à T=50°C sur le béton B1	265
Figure IV-22 : Limites du modèle dans la prédiction des isothermes à T=50°C sur le béton B2	265
Figure IV-23 : Prise en compte de l'évolution de l'hystérésis en fonction de l'humidité relative et de la température d'après [Ishida et <i>al.</i> , 2007][Maekawa et <i>al.</i> , 2009].....	267
Figure IV-24 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 (T=50°C).....	270
Figure IV-25 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 (T=50°C).....	270
Figure IV-26 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 (T=80°C).....	271
Figure IV-27 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 (T=80°C).....	271
Figure IV-28 : Cycle de séchage-humidification obtenu pour une valeur de $r_{moyen} = 30\text{nm}$ et $r_{cr} = 1,6\text{ nm}$	274
Figure IV-29 : Cycle de séchage-humidification obtenu pour une valeur de $r_{moyen} = 30\text{nm}$ et $r_{cr} = 4,5\text{ nm}$	274
Figure IV-30 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores de la pâte de ciment P à l'issue de la dégradation	275
Figure IV-31 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B1 à l'issue de la dégradation	277
Figure IV-32 : Evolutions probables de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B2 à l'issue de la dégradation	277
Figure IV-33 : Cycle probable de séchage-humidification du béton B1 lixivié	278
Figure IV-34 : Cycle probable de séchage-humidification du béton B2 lixivié	278
Figure IV-35 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B1 à l'issue de la carbonatation	282
Figure IV-36 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores du béton B2 à l'issue de la carbonatation	282

Figure IV-37 : Evolutions de la distribution « idéalisée » de taille de pores de la pâte P à l'issue de la carbonatation	283
Figure IV-38 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B1 carbonaté.....	283
Figure IV-39 : Cycles de séchage-humidification sur le béton B2 carbonaté.....	284
Figure IV-40 : Cycles de séchage-humidification sur la pâte P carbonatée.....	284
Figure IV-41 : Calcul du débit à travers un pore oblongue.....	288
Figure IV-42 : Perméabilités relatives au liquide et au gaz simulées à partir du modèle	290
Figure IV-43 : k_{rl} en fonction de HR d'après les résultats du modèle de réseau poreux pour le béton B1 et la pâte P.....	295
Figure IV-44 : Maillage de la zone étudiée	297
Figure IV-45 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des pertes de masse lors du séchage d'un bloc de béton B1 et d'un bloc de pâte P à 20°C et 44% HR	298
Figure IV-46 : Contribution du flux du diffusif dans le séchage du béton B1 pour différentes valeurs de l'hygrométrie externe h_{fin}	299
Figure IV-47 : Evolution de $[Ca^{2+}]$ en fonction de $[Ca^{2+}]$	301
Figure IV-48 : Evolution de la porosité ϕ en fonction de $[Ca^{2+}]$	302
Figure IV-49 : Terme capacitif $C([Ca^{2+}])$ en fonction de $[Ca^{2+}]$	303
Figure IV-50 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de $[Ca^{2+}]$	304
Figure IV-51 : Evolutions théoriques et expérimentales du flux de calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps	305
Figure IV-52 : Evolutions théoriques et expérimentales de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps	306
Figure IV-53 : Evolutions théoriques et expérimentales de la profondeur lixiviée en fonction de la racine carrée du temps (valeurs expérimentales corrigées)	307

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Nomenclature des principaux oxydes en notation cimentière 25

Tableau I-2 : Phases minéralogiques du clinker..... 26

Tableau I-3 : Caractéristiques physiques des principaux hydrates d’après [Taylor, 1997] 32

Tableau II-1 : Composition des bétons de formulation Andra : B1, B2, B1F et B2F..... 113

Tableau II-2 : Composition des bétons bas pH : T1 et T3 113

Tableau II-3 : Paliers d’humidité relative auxquels sont soumis les échantillons 124

Tableau II-4 : Nature des différents éléments du banc expérimental (cf. Figure II-15)..... 138

Tableau III-1 : Caractéristiques à l’état frais des matériaux d’étude 145

Tableau III-2 : Caractéristiques mécaniques des matériaux d’étude..... 146

Tableau III-3 : Porosités accessibles à l’eau et masses volumiques sèches des matériaux d’étude..... 147

Tableau III-4 : Porosités accessibles à l’eau et masses volumiques sèches des matériaux mis en œuvre pour les isothermes de sorption/désorption d’eau 147

Tableau III-5 : Quantités molaires, massiques et volumiques d’hydrates formés calculés d’après le modèle de Adenot [Adenot, 1992] 148

Tableau III-6 : Perméabilités à l’eau et à l’éthanol des matériaux d’étude..... 150

Tableau III-7 : Perméabilité à l’oxygène des matériaux d’étude 150

Tableau III-8 : Caractéristiques de la structure poreuse des matériaux d’étude d’après les essais de porosimétrie au mercure..... 154

Tableau III-9 : Récapitulatif des résultats d’essais de percolation au gaz pour la mise en évidence de l’existence d’un réseau percolant aux fortes HR..... 165

Tableau III-10 : Evolutions de la porosité accessible à l’eau et de la masse volumique sèche à l’issue de la lixiviation 183

Tableau III-11 : Evolutions de la porosité accessible à l’eau obtenues par [Carde et François, 1998] lors d’essais de lixiviation au nitrate d’ammonium sur pâtes de ciment CEMI à E/C=0,5 183

Tableau III-12 : Comparaison entre les caractéristiques de la structure poreuse de la pâte saine et de la pâte lixiviée d’après les essais de porosimétrie au mercure	186
Tableau III-13 : Bilan de masse sur les éprouvettes lors des essais de carbonatation accélérés (échantillons totalement secs avant le lancement des essais).....	193
Tableau III-14 : Evolutions de la porosité accessible à l’eau et de la masse volumique sèche des échantillons à l’issue de la carbonatation.....	198
Tableau III-15 : Comparaison entre les caractéristiques de la structure poreuse de la pâte saine et de la pâte carbonatée d’après les essais de porosimétrie au mercure	203
Tableau III-16 : Evolution des perméabilités à l’éthanol à l’issue de la carbonatation	205
Tableau III-17 : Evolution des perméabilités au gaz à l’issue de la carbonatation	206
Tableau III-18 : Pression d’essai, ouverture de fissure et débit initial mis en jeu lors des essais de percolation au liquide	215
Tableau III-19 : Estimation de l’épaisseur de la couche de calcite formée via les valeurs de débit.....	218
Tableau IV-1 : Valeurs de perméabilité au gaz des matériaux considérés pour la validation du modèle	249
Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres du modèle pour chacun des matériaux considérés ..	250
Tableau IV-3 : Evolutions des paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores des bétons B1 et B2 avec l’augmentation de la température.....	269
Tableau IV-4 : Evolutions des paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores de la pâte de ciment P à l’issue de la lixiviation	275
Tableau IV-5 : Caractéristiques physiques des bétons B1 et B2 après 18 mois de dégradation au nitrate d’ammonium [Camps, 2008].....	276
Tableau IV-6 : Evolutions des paramètres de la distribution « idéalisée » de taille des pores de la pâte de ciment P et des bétons B1 et B2 à l’issue de la carbonatation	281
Tableau IV-7 : Surface spécifique des matériaux considérés d’après les estimations du modèle	291
Tableau IV-8 : Valeurs des différents paramètres du modèle	296

Annexe 1

Nous donnons dans cet Annexe 1 la formulation de quelques uns des matériaux (béton B1 et B2, mortier M, et pâtes de ciment CO et C) mis en œuvre lors de la simulation des isothermes de sorption d'eau, la composition chimique de leur ciment ainsi les propriétés physiques qui nous ont été utiles pour le calage du modèle de réseau poreux. Pour les matériaux à base de CEMI, le degré d'hydratation est calculé à partir de la relation de Waller (I-7). Pour les pâtes CO et C, on obtient des valeurs de 0,68 et de 0,77 contre 0,76 et 0,9 mesurées expérimentalement par [Baroghel Bouny, 1994]. Nous avons estimé que ces valeurs expérimentales peuvent être légèrement surestimées étant donné que le ciment ne peut atteindre une hydratation totale (accessibilité des grains réduite) et n'ont donc pas été prises en compte dans les calculs.

	B1	B2	M	CO	C
Ciment (kg/m ³)	400	450	400	1502	1306
Sable calcaire 0/4 mm (kg/m ³)	858	800			
Sable siliceux (kg/m ³)			1212		
Gravier calcaire 5/12.5 (kg/m ³)	945	984			
Superplastifiant (kg/m ³)	10	11,25			
Eau totale (kg/m ³)	178	183	200	523	588
Porosité (%)	12,3	14,7	17,2	30,3	40,5
Densité sèche (kg/m ³)	2349	2291	2050	1717	1500 (estimé à partir de la quantité d'hydrates formés)

Formulation et caractéristiques des matériaux mis en œuvre dans le modèle de réseau poreux

(% en masse)	B1	B2	M	CO	C
SiO ₂	20,9	26,88	20,1	22,72	23,44
Al ₂ O ₃	3,2	9,71	4,9	5,16	2,74
Fe ₂ O ₃	4,6	2,91	3,5	2,33	2,5
CaO	65,1	50,74	63,6	64,43	66,2
MgO	0,6	2,73		1,21	0,8
SO ₃	2,76-3	2,69	3,5	2,86	2,04
Na ₂ O	0,1	0,2	0,1	0,18	0,43
K ₂ O	0,6	1,06	1,6	0,44	0,43

Composition chimique du ciment constituant chacun des matériaux considérés

Annexe 2

Nous donnons dans cet Annexe 2, une approche simplifiée pour calculer le rayon d'un pore (oblong) drainé à une HR donnée, étant donné que l'équation (IV-7) ne présente pas de solution analytique. Pour une humidité relative h , le rayon du pore soumis à la condensation est donné par la relation (IV-5):

$$r(h) = r_k(h) + e_a(h) \quad (1)$$

Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du condensat capillaire est donné par l'équation de Kelvin-Laplace

$$r_{k1}(h) = -\frac{2\sigma M_v}{\rho_l RT \ln(h)} \quad (2)$$

Il est clair que la relation n'est plus valable lorsque le pore devient aplati. En effet, lorsque l'aplatissement évolue, les pores sont assimilables à des prismes à base oblongue. La relation de Kelvin-Laplace tend alors pour un aplatissement important vers :

$$r_{k2}(h) = -\frac{\sigma M_v}{\rho_l RT \ln(h)} \quad (3)$$

La transition entre les relation (2) et (3) est assurée par la relation (4) :

$$r_{k2}(h) = -\frac{(1 + \alpha)\sigma M_v}{\rho_l RT \ln(h)} \quad (4)$$

Le terme α est fonction de l'aplatissement $A_p(r_{k1})$, il vaut 1 lorsque $A_p(r_{k1})=1$ et 0 lorsque $A_p(r_{k1})= A_{pmax}$. Nous proposons d'adopter une valeur de $A_{pmax}= 4$. Ceci permet de localiser le domaine de transition de la relation (2) à la relation (3) (correspondant au passage de α de 1 à 0) dans une plage suffisamment restreinte pour ne pas avoir de conséquence sur la forme de l'isotherme sans pour autant causer de singularités numériques lors de la mise en œuvre du modèle. L'expression de α en fonction de l'aplatissement $A_p(r_{k1})$ est donnée par la relation (5)

$$\alpha = \max\left(1 - \left(\frac{A_p(r_{K1}) - 1}{3}\right), 0\right) \quad (5)$$

AUTEUR : Harifidy RANAIVOMANANA

TITRE : Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissures dans les matériaux cimentaires par carbonatation

DIRECTEURS DE THESE : Jérôme VERDIER et Alain SELLIER

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse le 17 décembre 2010

RESUME : La prédiction de la durée de vie des ouvrages en béton repose non seulement sur une modélisation des phénomènes de dégradation mais également sur les phénomènes de cicatrisation qui peuvent survenir. L'enjeu de l'étude consiste à comprendre et à modéliser les processus sous-jacents à la cicatrisation par carbonatation d'une fissure dans un matériau cimentaire. Le programme expérimental consiste à créer mécaniquement une fissure sur une éprouvette puis à la colmater en faisant percoler un fluide chargé en carbonates. La cicatrisation met en jeu un enchaînement d'interactions physico-chimiques qui sont les transferts hydriques (séchage ou resaturation de la zone contiguë à la fissure), transport diffusif ou convectif des ions Ca^{2+} de la solution interstitielle vers les bords de la fissure et la réaction chimique entre les ions Ca^{2+} et les ions CO_3^{2-} . Le travail de thèse est focalisé sur la mise au point des divers outils indispensables à la modélisation de ces processus, ceci en termes d'expérimentation et de modélisation. La modélisation proposée s'appuie en particulier sur un modèle original de réseau poreux permettant de décrire les isothermes de sorption d'eau avec la prise en compte de l'effet d'hystérésis, les évolutions des propriétés transferts, ainsi que les modifications de ces caractéristiques induites par les altérations chimiques.

MOTS CLES : Matériaux cimentaires, distribution de taille des pores, transferts hydriques, isothermes de sorption d'eau, hystérésis, perméabilité, décalcification, carbonatation, fissuration, cicatrisation, modélisation

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Génie Civil

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions LMDC

135, Avenue de Rangueil

31077 Toulouse Cedex 4