



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID - TLEMCCEN

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL

**MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER EN GENIE CIVIL**

OPTION : MATERIAU BETON

Présenté et soutenu le / / 2012 par :

Mr DJELIL Mohammed

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET NUMERIQUE DES
PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LE BETON**

Jury De SOUTENANCE

Dr. M. DJAFOUR	MCA	Univ. Tlemcen	Président
Dr. M.A. BOUKLI HACENE	MCA	Univ. Tlemcen	Examineur
Dr. A. BEZZAR	MCA	Univ. Tlemcen	Examineur
Dr. A. MEGNOUNIF	MCA	Univ. Tlemcen	Encadreur

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mon encadreur, Monsieur A. MEGNOUNIF, qui m'a dirigé tout au long de ce mémoire. J'ai eu la chance de travailler au côté d'un chercheur très compétent, avec beaucoup de passion pour la recherche et de disponibilité. Il a su me transmettre la capacité à surmonter les difficultés dans la recherche. Sans lui, ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères gratitude.

Je présente au Dr. M. DJAFOUR mes respectueux remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire. Je remercie vivement le Dr. M.A. BOUKLI HACENE et le Dr. A. BEZZAR qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et d'être membres du jury.

A mes remerciements, je souhaite associer Mr. B. METAHRI et Mr. O. TALEB de l'agence national des autoroutes pour leur aide et leur soutien pendant tout au long de ces années.

Un grand merci à K. BENDEDOUCHE qui m'a épaulé lors de l'épreuve de ce mémoire.

Je remercie profondément tous les amis qui m'ont soutenu pendant cette épreuve, notamment S. Mustepha, B. Mustepha, B. Sofiane, C. Driss, G. Mustepha, H. Mohammed, S. Abdel razek, D. Mounir, O. Abdelhak.

Je n'oublie pas non plus mes amis de l'association scientifique « Horizons du Troisième Millénaire ». Merci à vous tous.

Merci à B. Hayat pour sa gentillesse et son soutien infinie.

Enfin, je ne pourrai pas terminer cette page de remerciements sans mettre un mot particulier pour ma famille, qui ont toujours été présents. Merci!

Résumé

Une faible durabilité des structures en béton peut provoquer une ruine complète ou partielle des ouvrages. En fonction des conditions d'exposition, les différents mécanismes à la source des dégradations font très souvent intervenir un ou plusieurs phénomènes de transport. Une analyse bibliographique détaillée sur les propriétés physico-chimiques et microstructurales des matériaux cimentaires, puis, sur les différents phénomènes de transport, constitue le premier objectif de ce travail. Cette partie a permis une meilleure compréhension du rôle et de l'importance des différents paramètres mis en jeu.

Notre deuxième objectif est de mener une étude paramétrique pour montrer l'importance de quelques paramètres sur le degré d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau. Pour ce faire, le modèle numérique HYMOSTRUC3D associé au développement de la microstructure est employé. Le ciment utilisé dans les simulations numériques est un Ciment Portland Artificiel CEM I 42.5 de la cimenterie de ZAHANA, un ciment largement utilisé en construction, surtout dans l'ouest Algérien. Cette étude nous a permis de montrer l'effet important du rapport E/C, de la finesse de ciment et de la température initiale du mélange sur le processus d'hydratation et le développement de la structure poreuse.

Mots clé : Béton, Hydratation, Interface, Simulation, Transport.

Abstract

A low durability of the concrete structures can cause a ruin complete or partial of the structures. According to the conditions of exposure, the various mechanisms with the source of degradations very often utilize one or more phenomena of transport. A bibliographical analysis detailed on the physic-chemical and microstructural properties of cementing materials, then, on the various phenomena of transport, is the primary goal of this work. This part allowed a better comprehension of the role and importance of the various concerned parameters.

Our second objective is to conduct a parametric study to show the importance of some parameters on the degree of hydration, porosity and the permeability to water. With this intention, the digital model HYMOSTRUC3D associated with the development of the microstructure is employed. Cement used in the digital simulations is an Artificial Portland Cement CEM I 42.5 of the cement factory of ZAHANA, cement largely used in construction, especially in the Algerian west. This study allowed us to show the important effect of the water/cement ratio, the particle size distribution and the initial temperature of the mixture on the process of hydration and the development of the porous structure.

Keywords: Concrete, Hydration, Interface, Simulation, Transport.

ملخص

إن انخفاض ديمومة المنشآت الخرسانية يمكن أن يؤدي إلى انهيار جزئي أو كلي للهياكل. مختلف الآليات المسببة لتدهور جودة الخرسانة، وفقاً للظروف المتعرض لها، تستوجب في غالب الأحيان تدخل واحد أو العديد من ظواهر النقل. دراسة تحليلية معمقة متعلقة بالخصائص الفيزيوكيميائية و المجهرية للمواد الإسمنتية ثم على مختلف ظواهر النقل تكون أول أهداف هذه الدراسة. هذا الجزء سمح لنا بفهم عميق لدور ولأهمية مختلف العناصر ذات صلة بديمومة المنشآت.

هدفنا الثاني هو دراسة معلميه لإظهار أهمية بعض العناصر على درجة تطور بنية الإسمنت، المسامية وعلى قابلية نفوذ الماء. النموذج الرقمي HYMOSTRUC3D المشترك مع تطور البنية الجزئية قد استعمل لهذا الغرض. الإسمنت المستعمل في المحاكاة الرقمية هو الإسمنت CEM I 42.5 المنتج في مصنع زهانة للإسمنت. هذا الإسمنت يستعمل بكثرة في المنشآت القاعدية خاصة في الجهة الغربية للجزائر. هذه الدراسة سمحت لنا بإظهار الأثر المهم لنسبة الماء/الإسمنت، حجم حبيبات الإسمنت وكذلك الحرارة الأولية على سير وتطور بنية المسامات.

الكلمات المفتاحية: خرسانة، تطور بنية الإسمنت، حد مشترك، محاكاة، النقل.

Table des matières

Introduction générale	1
Première partie : Analyse bibliographique	3
Chapitre 1 Caractéristiques Physico-chimiques et Microstructurales des Pâtes de Ciment et Bétons	4
1.1 Introduction	4
1.2 Composition et Hydratation d'un Ciment Portland	5
1.2.1 Composition chimique d'un ciment Portland à l'état anhydre	5
1.2.2 Hydratation d'un Ciment Portland	5
a) Hydratation des silicates	7
b) Hydratation des aluminates	9
c) Aspects cinétiques de l'hydratation	10
d) Composition chimique de la solution interstitielle	13
1.2.3 Suivi de l'hydratation	14
1.3 Microstructure d'une pâte de ciment hydratée - Les hydrates formés	15
1.3.1 Les silicates de calcium hydratés (désignés par C-S-H),	15
1.3.2 La portlandite	16
1.3.3 Les sulfoaluminates de calcium	17
1.4 L'interface pâte – granulats du béton	18
1.4.1 Hydratation du ciment au niveau de l'ITZ	18
1.4.2 Microstructure de l'ITZ	20
1.5 Simulation de l'Hydratation des Pâtes de Ciment et Bétons	22
1.5.1 Pâte de Ciment Portland	22
a) Modèles analytiques	22
b) Modèles semi-analytiques.	23
c) Modèles thermodynamiques	24
d) Modèles associés au développement de la microstructure	25
1.5.2 Béton	31
1.5.3 Approches Multi-Echelles	33
1.6 Facteurs influençant la cinétique d'hydratation	33
1.6.1 Relations Pâte-Mortier-Béton	33
1.6.2 Composition chimique du clinker	34

1.6.3	Finesse du ciment	35
1.6.4	Influence de la température	35
1.6.5	Rapport E/C	36
1.6.6	Humidité relative interne	37
1.6.7	Conditions de cure	37
1.7	Conclusion	37
Chapitre 2 Conséquences Physiques de l'Hydratation : Création d'un Milieu Poreux		39
2.1	Introduction	39
2.2	Formation de la matrice solide	39
2.2.1	Suspension	40
2.2.2	La coagulation	40
2.2.3	La Prise	40
2.2.4	Durcissement	41
2.3	Le réseau poreux	41
2.3.1	Distribution de la taille des pores	42
a)	Porosité nanométrique	42
b)	Porosité capillaire	42
c)	Les bulles d'air	43
2.3.2	L'eau dans la pâte de ciment hydratée et le béton	44
2.3.3	Méthodes d'investigation de la structure poreuse	46
a)	Porosité accessible à l'eau par pesée hydrostatique	46
b)	Porosimétrie par intrusion de mercure	48
c)	Sorption de vapeur ou de gaz	50
d)	Par analyse d'image	52
2.3.4	Prétraitement des échantillons	53
2.4	Paramètres influençant la structure poreuse	54
2.4.1	Le rapport E/C	54
2.4.2	Ajouts minéraux	56
2.4.3	Les granulats	59
2.4.4	Fissuration	61
a)	Physico-chimiques	61
b)	Chargement mécanique	62
c)	Température	62
2.5	Conclusion	63
Chapitre 3 Phénomènes de transport dans les matériaux poreux – cas des matériaux cimentaires		64
3.1	Introduction	64
3.2	La perméation	64

3.2.1	Notions générales sur le transport de l'eau et des gaz dans les milieux poreux	65
	a) Caractéristiques et nature d'un écoulement	65
	b) Viscosité	65
	c) Transport de l'eau	66
	d) Transport des gaz	69
3.2.2	Techniques de mesure au laboratoire	72
	a) Perméabilité à l'eau liquide	72
	b) Perméabilité au gaz	73
3.2.3	Modélisation de la perméabilité	74
	a) Modèles se basant sur des réseaux de tubes	74
	b) Modèles se basant sur des microstructures construites numériquement	77
3.2.4	Paramètres influençant la perméabilité	82
	a) Le rapport E/C	82
	b) Les granulats	84
	c) Ajouts minéraux	84
	d) L'état hydrique	85
	e) Fissuration	86
3.3	La diffusion ionique	87
3.3.1	Notions générales sur le transport ionique	87
	a) Diffusion dans un milieu poreux - Coefficient de diffusion effectif	87
	b) La cinétique de pénétration d'une espèce par diffusion - Coefficient de diffusion apparent	88
	c) Transport par interactions électrostatiques	89
	e) Transport par convection	90
3.3.2	Techniques de mesure au laboratoire	91
	a) Essais de diffusion	91
	b) Essais de migration sous champ électrique	93
3.3.3	Modélisation des transferts ioniques	95
	a) Modèles basés sur les lois de Fick	96
	b) Approche multi-espèces	97
	c) Approche de type géochimie	98
3.3.4	Paramètres influençant la diffusion	99
	a) Le rapport E/C	99
	b) Les granulats	99
	c) Ajouts minéraux	100
	d) L'état hydrique	101
	e) La température	102
	f) Fissuration	102
3.4	Conclusion	103

Deuxième partie : Simulation Numérique	105
Chapitre 4 Etude Paramétrique	106
4.1 Introduction	106
4.2 Choix du modèle	106
4.3 Méthode de caractérisation	107
4.3.1 Le degré d'hydratation et porosité	107
4.3.2 La perméabilité	110
4.4 Matériaux utilisés - Caractéristiques physiques et chimiques	111
4.5 Modélisation par HYMOSTRUC3D	113
4.5.1 Les données d'entrée du modèle	113
4.5.2 Les volumes élémentaires représentatifs (VER) considérés dans cette étude	115
4.6 Validation du modèle - Résultats et discussions	120
4.6.1 Le degré d'hydratation	120
a) Calibration de la cinétique d'hydratation	120
b) Proposition d'une modélisation par des paramètres générés par défaut	124
4.6.2 La porosité	124
4.6.3 Perméabilité à l'eau	125
4.7 Etude paramétrique	126
4.7.1 Le degré d'hydratation	126
a) Influence du rapport E/C	126
b) Influence de la finesse de ciment	129
c) Influence de la température initiale du mélange	130
4.7.2 Etude du développement de la structure poreuse	132
a) Influence du rapport E/C	132
b) Influence de la finesse de ciment	133
c) Influence de la température du mélange initiale	134
4.7.3 La perméabilité à l'eau	135
a) Influence du rapport E/C	135
b) Influence de la finesse de ciment	137
c) Influence de la température du mélange initial	137
4.8 Conclusion	138
Conclusion générale	140
Bibliographie	142

Table des figures

1.1	Évolution du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique lors de l'hydratation d'une pâte de C ₃ S [BARCELO, 01]	8
1.2	Taux relatifs d'hydratation du silicate tricalcique et du silicate bicalcique, [OLDER, 98].	9
1.3	Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment ordinaire à température ambiante. (a) consommation des phases du clinker, (b) formation des hydrates [ODLER, 04].	11
1.4	Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment.	12
1.5	Cristal de portlandite (X) entre des C-S-H (#) et la porosité est repérée par (O) d'après [REGOURD et al., 75].	13
1.6	Evolution dans les premiers instants de l'hydratation de la composition de la solution interstitielle, d'après [LONGUET et al., 74].	14
1.7	Vue au microscope électronique à balayage de C-S-H dans une pâte de ciment hydratée, d'après [REGOURD et al., 75].	16
1.8	Structure de la pâte de ciment durcie selon Feldman et Sereda [FELDMAN et al., 68].	17
1.9	Observations au microscope électronique à balayage d'aiguilles d'ettringite (à gauche) et d'ettringite massive (à droite) dans un béton [GUILLON, 04].	18
1.10	Distribution des matières anhydres dans l'auréole à différents âges [SCRIVENER, 99].	19
1.11	Redistribution de la portlandite formée par migration des ions dans l'auréole de transition [SCRIVENER, 99].	19
1.12	Interface entre un granulat et une pâte de ciment Portland hydratée [COURARD, 99].	20
1.13	Microstructure de l'auréole de transition [STARK et al., 01].	21
1.14	Représentation de la microstructure et des couches d'hydrates d'après K. Van Breugel [VAN BREUGEL, 95a].	26
1.15	Interaction d'une particule voisine et redistribution des hydrates d'après K. Van Breugel [VAN BREUGEL, 96].	26
1.16	Coupes d'un échantillon anhydre et après deux mois d'hydratation déterminées avec le modèle de Navi et Pignat [NAVI et al., 99a].	27
1.17	Pâte de Ciment Portland générée et hydratée numériquement par le CEMHYD3D avec un E/C=0.4 [GUILLON et al., 04].	28
1.18	Organigramme de fonctionnement de CEMHYD3D [BENTZ, 97].	29
1.19	Principe de formation des hydrates et phénomènes physiques associés [BENTZ, 97].	30

1.20	Modèle de dissolution, diffusion/réaction implémenté par les automates cellulaires dans CEMHYD3D [BENTZ, 97].	31
1.21	Le VER considéré dans le HCSSModel [BENTZ et al., 99].	32
1.22	Modèle ‘ SPACE’ : Représentation du VER de béton défini par une grille d’éléments finis [STROËVEN et al., 2004].	32
1.23	Différences d’évolutions du degré d’hydratation entre un mortier et une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 (a) sur 24h et (b) sur 7 jours [BRESSION, 06].	34
1.24	Influence de la finesse du ciment sur l’hydratation à 20°C pour un E/C=0,50 [BENTZ et al., 98b].	35
2.1	Illustration de la création d’un chemin de percolation entre phases solides. . .	41
2.2	Classification des pores selon différents auteurs, tirée de [VU, 09].	43
2.3	Distribution de la taille des pores de pâtes de ciment à divers E/C [VERBECK et al., 68].	43
2.4	Etat de l’eau dans les C-S-H [REGOURD, 82].	45
2.5	Description idéalisée de l’eau dans les zones d’adsorption empêchée et de la transition avec les pores capillaires [BAZANT, 72].	45
2.6	Domaine d’utilisation des principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux [BAROGHEL-BOUNY et al., 02].	47
2.7	Effet de bouteille d’encre, distribution réelle et mesurée [DAIAN et al., 95]. . .	49
2.8	Distinction de la désorption de la vapeur condensée et de la diminution de l’épaisseur d’eau adsorbée dans un pore cylindrique suivant le modèle BJH [VU, 09].	52
2.9	Isotherme d’adsorption-désorption de vapeur d’eau sur des pâtes de ciment Portland de E/C = 0,3 et 0,6, mesurées après deux temps d’hydratation [WITTMANN, 77].	52
2.10	Courbe de porosimétrie au mercure de deux pâtes de ciment conservées pendant 7 jours dans l’eau [GAGNE et al., 93].	55
2.11	Interconnexion du réseau des pores capillaires des pâtes de C ₃ S, modèle basé sur la théorie de la percolation [BENTZ et al., 91].	55
2.12	Influence des additions minérales sur la structure poreuse au cours du temps [FELDMAN, 83].	58
2.13	Evolution de la porosité au voisinage des granulats, mise en évidence de l’auréole de transition, d’après [SCRIVENER et al., 88].	60
2.14	Structure poreuse d’une pâte de ciment de type CEM I et de la pâte d’un mortier confectionné avec le même ciment (E/C=0,4, 3 mois) [BOURDETTE et al., 95].	60
2.15	Fraction interconnectée des auréoles de transition dans des mortiers en fonction de la fraction volumique du sable et pour différentes épaisseurs des auréoles [GARBOCZI et al., 96].	61
3.1	L’absorption d’eau dans un tube capillaire.	68
3.2	Profil des vitesses d’un gaz dans un capillaire sous l’effet d’un gradient de pression [LAGHACHA, 06].	69
3.3	Exemple et interprétation d’un graphe obtenu à partir des mesures expérimentales de perméabilité selon l’approche de Klinkenberg [PERRATON, 92].	72
3.4	Simulation de la structure poreuse et le réseau de pores par	78

	HYMOSTRUC3D [YE et al., 06].	
3.5	Conditions aux limites appliquées au réseau capillaire [YE et al., 06].	79
3.6	Pâte de ciment générée par CEMHYD3D [HAMAMI, 09].	80
3.7	Pâte de ciment générée par CEMHYD3D a) Champs de vitesse b) Pression, tirée de [HAMAMI, 09].	80
3.8	Relation entre le coefficient de perméabilité à l'eau des pâtes de ciment totalement hydratée et le rapport E/C, [POWERS et al., 54].	83
3.9	Influence de la durée de cure sur la perméabilité au gaz de bétons gâches à différentes teneurs en eau, [DHIR et al., 89].	83
3.10	perméabilité intrinsèque en fonction du taux de saturation moyen pour un béton courant [VILLAIN et al., 01].	85
3.11	Perméabilité relative à l'eau liquide k_r calculée en fonction du taux de saturation en eau liquide, pour un béton ordinaire [BAROGHEL-BOUNY et al., 01].	86
3.12	Principe de la mesure du coefficient de diffusion effectif. Essai de diffusion simple, tirée de [VICHOT et al., 08].	92
3.13	Schéma de principe de la méthode d'immersion [VICHOT et al., 08].	93
3.14	Principe de la mesure du coefficient de diffusion effectif. Essai sous champ électrique, tirée de [VICHOT et al., 08].	94
3.15	Schéma de principe de la méthode de Tang et Nilsson [VICHOT et al., 08].	95
3.16	Influence du rapport E/C sur le coefficient de diffusion des bétons [TANG, 03].	99
3.17	Variation du coefficient de diffusion effectif de bétons en fonction de leur porosité [CARCASSES et al., 05].	100
3.18	Variation de la conductivité électrique ramenée à la valeur de saturation d'un mortier en fonction de l'humidité relative [FRANCY et al., 01].	101
3.19	Influence de l'état de saturation sur le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène [SERCOMBE et al., 06].	102
4.1	Série de section séquentielle considérée. La phase solide (à gauche) et la phase poreuse (à droite) [YE, 03].	109
4.2	Une pâte de ciment de Zahana a) générée et b) hydratée numériquement ($\alpha=0,75$).	113
4.3	Interface du logiciel HYMOSTRUC3D	114
4.4	L'évolution du degré d'hydratation (a), de la porosité (b) et de la perméabilité à l'eau (c) en fonction du temps pour différents D_{min}	116
4.5	L'évolution du degré d'hydratation (a), de la porosité (b) et de la perméabilité à l'eau (c) en fonction du temps pour différents rayons du volume numérique.	118
4.6	Différentes granulométries considérées dans cette étude par HYMOSTRUC3D.	119
4.7	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps.	120
4.8	Effet de la vitesse initial de pénétration (K_0) considérée sur la cinétique d'hydratation pour les deux phases de clinker a) C_3S et b) C_2S	122
4.9	Effet de l'épaisseur de transition (δ_{tr}) considérée sur la cinétique d'hydratation pour les deux phases de clinker. a) C_3S b) C_2S	123
4.10	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps avec des paramètres	124

	généérés par défaut.	
4.11	Evolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation pour différents rapport E/C.	125
4.12	Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps.	126
4.13	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différents rapport E/C. a) au jeune âge b) à long terme.	127
4.14	Evolution de l'humidité relative interne en fonction du temps pour différents rapport E/C.	128
4.15	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques (E/C=0,4).	129
4.16	Evolution de l'humidité relative interne en fonction du temps pour différentes finesses de ciment (E/C = 0,4).	130
4.17	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange (E/C=0,4). a) au jeune âge b) à long terme. .	131
4.18	Evolution de l'humidité relative en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange (E/C=0,4).	132
4.19	Evolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation pour différents rapports E/C.	133
4.20	Evolution de la porosité en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques.	134
4.21	Evolution de la porosité en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange.	135
4.22	Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps pour différents rapport E/C.	136
4.23	Relation entre la perméabilité à l'eau et le rapport E/C, avec un degré d'hydratation égal à 0,6.	137
4.24	Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques (E/C=0,4).	138

Liste des tableaux

1.1	Classes des ciments selon la norme NF EN 197-1.	6
1.2	Composition massique des principaux composants d'un ciment (%) selon la norme NF EN 197-1.	7
1.3	Paramètres cinétiques (k et n) de l'équation d'Avrami (cas de l'hydratation du C ₃ S), tirée de [NGUYEN, 09].	23
1.4	Taille moyenne des cristaux de portlandite en fonction de l'âge et du rapport E/C, pâtes de ciment CEM I du Teil [CHAUSSADENT et al., 01].	37
2.1	Principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux [BAROGHEL-BOUNY et al., 02].	47
4.1	Composition chimique des ciments CP et CPZ utilisés dans cette étude (exprimée en % massique).	112
4.2	Composition minéralogique potentielle des ciments Portland utilisés selon la formule de BOGUE modifiée [TAYLOR, 89].	112
4.3	Caractéristiques physiques des deux ciments utilisés dans cette étude.	112
4.4	Chaleur massique dégagée pour chaque phase de Clinker [TAYLOR, 97].	112
4.5	Nombre de particules de ciment générées en fonction du diamètre minimal considéré (Le ciment (CP), R=200µm et E/C=0,4).	115
4.6	Le diamètre maximal et le nombre de particules générés (E/C=0,4).	117
4.7	Le rayon du volume numérique et le nombre de particules considérés dans cette étude.	119

Principales notations et abréviations

ABREVIATIONS

C_2S	Silicate bicalcique
C_3S	Silicate tricalcique
C_3A	Aluminate tricalcique
C_4AF	Alumino-ferrite
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
CH	Portlandite – $Ca(OH)_2$
AFm	Monosulfoaluminate
AFt	Ettringite
CP	Ciment Portland
CPZ	Ciment Portland de Zahana
E/C	Rapport massique Eau sur Ciment
ITZ	Zone de transition interfaciale
GAC	gradient de grains anhydres de ciment
MEB	Microscopie électronique à balayage
BHP	Bétons à hautes performances
BET	Méthode de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Méthode de Barrett-Joyner-Halenda
VER	Volume élémentaire représentatif

TERMES EN LETTRES GRECQUES

α	Degré d'hydratation (-)
\emptyset	Porosité
ρ_{eau}	Masse volumique d'eau (kg/m^3)
σ_{Hg}	Tension superficielle du mercure (N/m)
γ	Tension superficielle de l'eau (0,075 N/m)
μ	Viscosité du fluide (kg/m.s)
σ	Conductivité électrique
δ_{tr}	Epaisseur de transition (μm)

LETTRÉ LATINES

C	Concentration d'une espèce diffusante par unité de volume du matériau ($C=C_l+C_f$)
C_l	Concentration de l'espèce diffusante à l'état libre dans la phase support ($mole/m^3$)
C_f	Concentration de l'espèce diffusante à l'état fixé par le solide ($mole/kg$ de solide)
c_i	Concentration de l'espèce i ($mole/m^3$)

D	Coefficient de diffusion d'une espèce dans la phase qui remplit les pores ($m^2.s^{-1}$)
D_a	Coefficient de diffusion apparent ($m^2.s^{-1}$)
D_e	Coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$)
E_a	Energie apparente d'activation ($J.mol^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($\approx 9,65.10^4$ Coulomb/mole)
g	L'accélération de la pesanteur (m/s^2)
g_{ij}	Conductivité hydraulique (m^3)
$J_{i,x}$	Le flux diffusif des ions par interactions électrostatique ($molécule.s^{-1}.m^{-2}$)
$J_{e,x}$	Le flux diffusif des ions sous un gradient de concentration ($molécule.s^{-1}.m^{-2}$)
K	Coefficient de perméabilité (m^2)
K_A	Perméabilité apparente (m^2)
k_{INT}	Perméabilité intrinsèque (m^2)
K_L	Conductivité hydraulique (m/s)
k_r	Perméabilité relative (-)
K_0	Constante de vitesse ($\mu m/s$)
L	Epaisseur (m)
P	Périmètre (m)
Q	Débit volumique (m^3/s)
Q_{ij}	Flux dans un tube (m^3/s)
R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r	Coordonnée radiale
r_c	Rayon critique
r_p	Rayon de pore
S	Section (m^2)
S_v	Surface spécifique (m^2/kg)
T	Température
t	Temps (s)
v	Vitesse d'écoulement du fluide (m/s)
ΔP	Pression de fluide (Pa)
HR	Humidité relative
ΔH	Charge hydraulique (m)
ΔQ	Quantité ionique diffusée pendant un intervalle de temps Δt (m^3/s)
St	Taux de saturation en eau liquide (-)

Introduction générale

Contexte

Actuellement, le béton est le matériau le plus utilisé dans tous les secteurs de la construction (bâtiment, travaux publics, génie civil...etc.). Près de 7 milliards de m³ de béton sont consommés chaque année dans le monde, soit plus d'un m³ par personne [NGUYEN, 09]. Le béton s'impose dans le marché de la construction par son faible coût de production. Il offre aux professionnels de la construction des qualités exceptionnelles, notamment de maniabilité, résistance, durabilité, inertie thermique et isolation phonique.

Si l'on exclut les phénomènes chimiques internes tel que l'alcali-réaction et les sollicitations mécaniques à long terme (fatigue, fluage, abrasion...etc.), la durabilité des structures en béton, souvent exposées à des environnements agressifs, est conditionnée en grande partie par la pénétration d'espèces chimiques dans son réseau poreux. Les différents mécanismes d'attaque du béton font généralement intervenir un ou plusieurs phénomènes de transport en fonction des caractéristiques du milieu environnant et des conditions d'exposition.

Si on prend un exemple concret d'un ouvrage situé en milieu marin, la pénétration des ions de chlorures dans le béton se fait par diffusion dans les zones immergées en permanence et par convection dans les zones de marnage. Une telle agression peut engendrer d'importantes dégradations sur ces ouvrages. Les coûts de réparation des ouvrages en béton endommagés par une mauvaise durabilité dépassent, dans certains cas, les coûts initiaux de construction [ISMAIL, 06]. C'est la raison pour laquelle, la compréhension des mécanismes de transport dans les matériaux cimentaires est très importante. C'est dans ce cadre que s'insère la présente étude.

Objectifs

L'objectif de ce travail est de faire une analyse bibliographique suivie d'une étude numérique sur les phénomènes de transport dans les matériaux cimentaires.

Il s'agit d'abord d'appréhender les phénomènes physico-chimiques et microstructuraux liés au développement de la microstructure des pâtes de ciment et bétons, puis d'étudier les différents mécanismes de transport qui contrôlent la durabilité de ces matériaux. Cette analyse bibliographique devra permettre une meilleure compréhension du rôle et de l'importance des différents phénomènes mis en jeu.

D'autre part, l'étude numérique basée sur le modèle HYMOSTRUC3C s'intéresse à des variables globales qui caractérisent l'avancement de l'hydratation (telles que le degré d'hydratation et la porosité) et la perméabilité à l'eau. Le but de cette étude est de montrer

l'importance de quelques paramètres sur ces phénomènes. Le ciment utilisé dans les simulations est le ciment local de Zahana.

Organisation générale du mémoire

Ce mémoire comporte deux parties : la première est liée à l'analyse bibliographique, la seconde est consacrée à l'étude numérique. Ces deux parties sont présentées en quatre chapitres.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique qui présente essentiellement les aspects physico-chimiques et microstructuraux liés à l'hydratation d'une pâte de ciment Portland et du béton. Ces connaissances sont fondamentales pour comprendre les mécanismes qui gouvernent le processus d'hydratation ainsi que les facteurs qui les influencent.

Le deuxième chapitre est dédié à la structure poreuse des matériaux cimentaires, notamment, à la porosité capillaire où la plupart des phénomènes de transport se produisent. Les méthodes expérimentales d'investigations les plus utilisées et les principaux paramètres qui influent cette structure porale sont présentés.

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique portant sur les phénomènes de transport dans les matériaux cimentaires. Elle est composée de deux parties bien distinctes : la perméabilité et la diffusion ionique. Il s'agit de mettre en évidence les lois qui gouvernent les différents modes de transport ainsi d'analyser les différentes méthodes expérimentales et de simulation qui caractérisent ces phénomènes. Les différents facteurs qui influent la perméabilité et la diffusion ionique sont ainsi étudiés.

L'étude numérique fera l'objet du quatrième chapitre. On commence par la validation du modèle HYMOSTRUC3D, qui s'intéresse au développement tridimensionnel de la microstructure de la pâte de ciment Portland, en se basant sur des résultats expérimentaux tirés de la littérature. Puis, une étude paramétrique a été menée avec un ciment local en étudiant l'effet de quelques paramètres sur le degré d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau.

Enfin pour clôturer ce mémoire, des conclusions sont exposées et des perspectives de recherches complémentaires sont dégagées.

Première partie
Analyse bibliographique

Chapitre 1

Caractéristiques Physico-chimiques et Microstructurales des Pâtes de Ciment et Bétons

1.1 Introduction

Les matériaux à matrice cimentaire tels que les bétons sont les matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. Actuellement, plus de deux milliards de tonnes de béton sont produites chaque année dans le monde entier [NGUYEN, 09]. La très grande utilisation des bétons, et donc des ciments, résulte de son faible coût de production, et de sa facilité de mise en œuvre sur chantier. Ce matériau offre aux constructeurs un outil extraordinaire pour dépasser les formes et les dimensions habituelles.

Le Ciment Portland, composé d'un mélange de clinker et de gypse finement broyés, est un composant primordial dans la conception des bétons car ses hydrates, formés en présence d'eau, apportent la cohésion du squelette granulaire, et donc une tenue mécanique du matériau et de la structure en béton. Le processus d'hydratation est complexe et malgré l'utilisation largement répandue du béton, n'est toujours pas complètement connue et fait encore actuellement l'objet de nombreuses recherches [GUILLON, 04].

Ce premier chapitre a pour but de présenter essentiellement les aspects physico-chimiques et microstructuraux liés à l'hydratation d'une pâte de ciment portland et du béton. En premier lieu, nous décrivons le Ciment Portland à l'état anhydre, puis les différents processus d'hydratation. En deuxième lieu, les différents aspects liés à la microstructure d'une pâte de ciment hydratée, sont détaillés, sachant que, nous ne considérons que les hydrates formés dans cette partie. En troisième lieu, et pour le cas de béton, nous étudierons la zone de transition qui existe entre la pâte et les granulats. En quatrième lieu, nous étudions quelques approches existantes dans la littérature simulant l'hydratation d'une pâte de ciment et du béton. En fin, nous présentons les différents facteurs influençant la cinétique d'hydratation.

1.2 Composition et Hydratation d'un Ciment Portland

1.2.1 Composition chimique d'un ciment Portland à l'état anhydre

Les ciments anhydres sont des poudres minérales, obtenues par cuisson à 1450 °C puis broyage d'un mélange intime de calcaire et d'argile, qui ont la capacité de durcir au contact de l'eau. Ils sont composés de clinker, de gypse et de constituants secondaires tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes ou encore les pouzzolanes. Le tableau 1.1 rappelle les compositions de ciment pour les différentes classes normalisées européennes [NF EN 197-1]. Les principaux constituants du clinker et leurs compositions chimiques et cimentières¹, ainsi que leurs proportions volumiques moyennes sont les suivantes :

- silicate tricalcique (50 à 70 %) : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \Leftrightarrow \text{C}_3\text{S}$
- silicate bicalcique (15 à 30 %) : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \Leftrightarrow \text{C}_2\text{S}$
- aluminat tricalcique (5 à 15 %) : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow \text{C}_3\text{A}$
- aluminoferrite tetracalcique (5 à 15 %) : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow \text{C}_4\text{AF}$

Le silicate tricalcique est le constituant majeur et se présente sous forme de cristaux polygonaux de 20 à 50 μm de diamètre, le silicate bicalcique apparaît généralement sous forme cristaux arrondis. Les cristaux de C_3A apparaissent généralement comme étant plus ou moins finement enchevêtrés [GUILLON, 04].

Le grain de clinker est un conglomérat de C_3S et C_2S liés entre eux par une phase interstitielle composée de C_3A et C_4AF . En fait, ces minéraux ne sont jamais purs et renferment toujours un faible pourcentage d'oxydes mineurs. Les phases mineures associées à ces principaux minéraux sont la chaux libre CaO , l'oxyde de magnésium MgO et le sulfate de potassium K_2SO_4 .

A ce clinker il est ajouté du gypse à hauteur de 3 à 5% qui agit comme régulateur de prise ($\text{CaSO}_4 : 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$), et d'autres ajouts normalisés. Le tableau 1.2 donne les compositions chimiques moyennes de ces ajouts [NF EN 197-1]. On note que, pour des environnements particuliers certaines classes de ciment seront mieux adaptées. C'est le cas par exemple des ciments de type PM ES (pour Prise Mer, Eaux Sulfatées) dans des environnements maritimes.

1.2.2 Hydratation d'un Ciment Portland

L'hydratation d'un Ciment Portland, qui met en jeu de nombreuses réactions chimiques, est un phénomène complexe. Il peut être divisé en plusieurs étapes plus ou moins longues car l'hydratation de certains composés peut être rapide, pour d'autres elle peut durer des mois. De plus, les composés du clinker peuvent réagir de façon plus ou moins indépendante lors de ce phénomène et certains grains de ciment peuvent rester anhydres. L'hydratation est caractérisée par une dissolution des solides anhydres suivie d'une précipitation de produits hydratés qui forment avec le temps une structure rigide mécaniquement stable.

¹ En notation cimentière $C = \text{CaO}$, $S = \text{SiO}_2$, $H = \text{H}_2\text{O}$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$, $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\bar{S} = \text{SO}_3$

Tableau 1.1 – Classes des ciments selon la norme NF EN 197-1.

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)	Composition (pourcentage en masse) ^{a)}											Constituants secondaires	
		Constituants principaux												
		Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire				
K	S	D ^{b)}	Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V	Calcaire W	T	L	LL					
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5	
CEM II/B-M		65-79	← 21-35 →									0-5		
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	0-5	

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.
b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

Tableau 1.2 – Composition massique des principaux composants d'un ciment (%) selon la norme NF EN 197-1.

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	Densité
Ciment CEM I	22,75	2,7	1,9	0,15	67,1	0,2	0,85	2,1	3,15
Fumée de silice	95	2,3	0,15	0,1	0,01	0,06	-	0,006	2,2
Cendres volantes	48,7	27,9	9,5	1,5	2,4	4,2	1,6	1,2	2,22
Laitiers	33,6	10,4	1	0,8	41,9	0,4	8,1	0,02	2,88

L'hydratation d'une pâte de ciment peut être résumée, dans une approche simplifiée, à l'hydratation des quatre constituants de base (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF). Pour ce faire, nous étudierons d'abord les mécanismes d'hydratation des silicates (C₃S et C₂S), des aluminates (C₃A et C₄AF), puis nous aborderons le cas de l'hydratation couplée de ces deux familles d'anhydres pour traiter le cas du ciment Portland.

a) Hydratation des silicates

Les silicates représentent une proportion pouvant aller de 66% à 85% en volume d'un ciment. Les deux espèces de silicates présents dans la phase anhydre du ciment, les silicates tricalcique et bicalcique, ne diffèrent que par la stœchiométrie. Les hydrates produits par la dissolution de ces deux silicates, très solubles, sont des silicates de calcium hydratés, plus communément appelés C-S-H, et de la chaux hydratée, désignée par les cimentiers par CH [GUILLON, 04].

A titre indicatif, les équations des réactions d'hydratation des silicates peuvent s'écrire, sans prendre en compte la stœchiométrie du système [NEVILLE, 00]:



Le type de C-S-H dépend de son origine (C₃S ou C₂S) et des conditions d'hydratation. De plus, le rapport E/C (donc la porosité) et le degré de maturation affecte la composition du gel de C-S-H. La progression de la réaction d'hydratation peut être suivie par des mesures de calorimétrie et de conductivité (Figure 1.1). Comme on peut le voir, l'hydratation du C₃S peut être séparée en cinq périodes distinctes.

Dans sa thèse, Barcelo [BARCELO, 01] décrit ces 5 périodes de la manière suivante :

- Période 1 : réactions initiales

Lorsque les silicates entrent en contact avec l'eau, les ions SiO₄⁴⁻ qui sont en surface des grains passent en solution (sous la forme de complexes H₂SiO₄²⁻ ou H₃SiO₄⁻). La présence de ces ions fait alors augmenter la conductivité du milieu. Une couche protectrice de C-S-H se forme alors autour des grains ne permettant plus la réaction entre les silicates et l'eau.

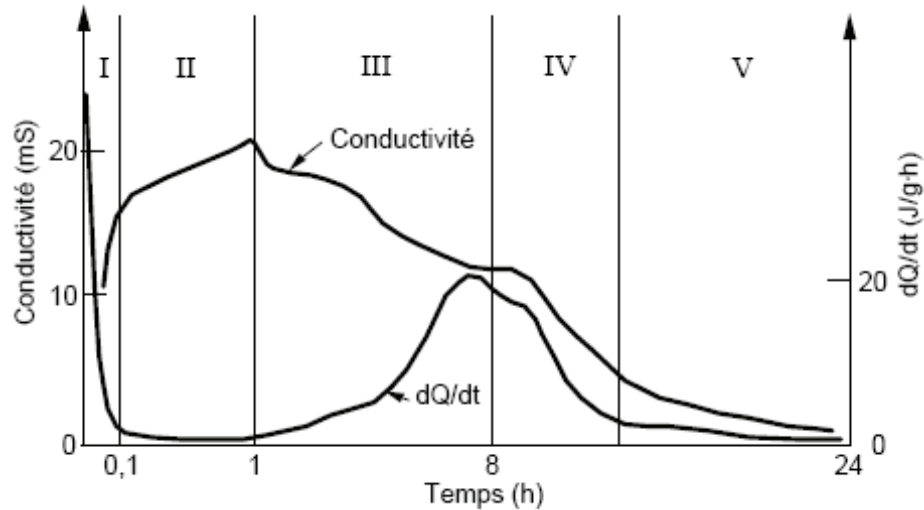


Figure 1.1 – Évolution du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S [BARCELO, 01].

- Période 2 : période d'induction

Durant cette période (appelée aussi période dormante) il y a peu d'activité chimique, ce qui se traduit par un faible dégagement de chaleur. Durant cette période, la concentration en calcium croît alors que celle en silice décroît. La conductivité augmente toujours, mais plus faiblement que dans la 1^{ère} période. Ainsi, il apparaît que des C-S-H dits métastables (C-S-H(m)) continuent de se former autour des grains de C_3S alors que la portlandite ne précipite pas. Cette période peut varier considérablement d'un type de mélange à l'autre.

- Période 3 : période d'accélération

Cette période est marquée par un fort dégagement de chaleur ce qui se traduit par une activité chimique intense. En général, c'est durant cette période que survient la prise. Deux types de réactions mènent à la formation des C-S-H dits stables (C-S-H(s)) et de la portlandite : soit par l'hydroxylation des C-S-H(m), soit par celle des C_3S . La formation de ces hydrates fait diminuer les concentrations ioniques de la solution interstitielle, ce qui se traduit alors par une baisse de la conductivité.

- Période 4 : période de décélération

La couche d'hydrates formée ne permet plus qu'une réaction d'hydratation par diffusion. L'eau diffuse dans le matériau afin d'atteindre les composants anhydres du système, ralentissant alors considérablement la cinétique d'hydratation. Ceci correspond sur la courbe à une diminution de la chaleur dégagée. De même que pour la 3^{ème} période, plus les hydrates se forment, moins il y a d'ions dans la solution interstitielle, ce qui entraîne une diminution de la conductivité.

- Période 5 : période de consolidation

Le ralentissement, dû au caractère diffusionnel de la réaction d'hydratation, peut s'étaler sur des mois ou des années.

Pour le silicate bicalcique, l'hydratation se fait d'une façon similaire au silicate tricalcique mais la cinétique d'hydratation est plus lente. La quantité de chaleur libérée au

cours de cette réaction étant nettement plus faible que celle du C₃S, la courbe calorimétrique ne montre pas de pics aussi marqués que pour le C₃S. La quantité d'hydroxyde de calcium formé est également plus faible que celle produite par l'hydratation du C₃S. La figure 1.2 compare les réactivités du C₂S et du C₃S. Elle montre que le C₃S est beaucoup plus réactif que le C₂S.

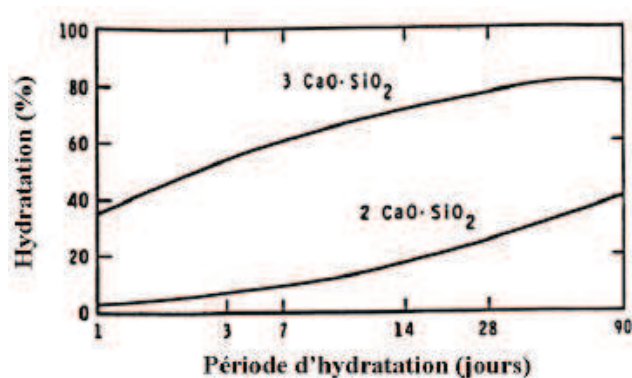


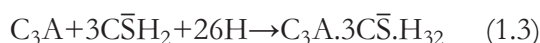
Figure 1.2 – Taux relatifs d'hydratation du silicate tricalcique et du silicate bicalcique, [OLDER, 98].

b) Hydratation des aluminates

L'hydratation des aluminates (qui représentent une fraction volumique maximale de 20% du ciment) est très rapide, exothermique, et par conséquent intervient dans les premiers instants de l'hydratation d'un ciment CEM I, les cimentiers ajoutent du sulfate sous forme de gypse au clinker pour contrôler ces réactions. Ainsi, les réactions avec les aluminates se font en plusieurs étapes [GUILLON, 04]:

- Étape 1 : Formation d'ettringite (phase AFt)

Les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite :

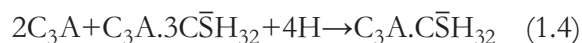


Avec : $\bar{s} = SO_3$ (anhydride sulfatique)

Cette période de fort dégagement de chaleur correspond à la période de pré-induction, ou période dormante. Une couche d'hydrates vient entourer les aluminates qui forment alors une couche protectrice autour du grain.

- Étape 2 : Transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium hydraté

Lorsque la source de gypse s'est épuisée, la concentration en sulfates de la solution baisse. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté (appelé AFm):



Cette période est aussi appelée période d'accélération : les réactions chimiques s'intensifient.

- Étape 3 : Hydratation des aluminates résiduels

Une fois que l'ettringite a fini sa transformation, les aluminates restants réagissent avec l'eau afin de donner trois types d'hydrates suivants : C_2AH_8 , C_4AH_{13} et C_3AH_6 .

c) Aspects cinétiques de l'hydratation

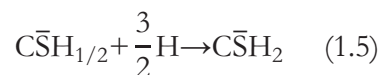
La cinétique globale d'hydratation d'un ciment est très fortement influencée par tous les constituants qui composent le ciment. L'hydratation implique la réaction des quatre phases minérales qui le composent, même si les composés anhydres sont très facilement solubles, l'hydratation n'est pas instantanée car une multitude de phénomènes physiques et chimiques se mettent en place lors de l'hydratation.

L'hydratation du ciment Portland ordinaire est encore plus compliquée que celle des phases individuelles du clinker. D'une part, les phases réagissent simultanément avec différentes vitesses (cf. figure 1.3 (a)) et peuvent donc interagir de manière très complexe (notamment à travers la consommation d'eau et l'évolution de la température). D'autre part, dans un grain de ciment, les phases sont disposées de façon très hétérogène, elles ont donc une accessibilité très différente vis-à-vis de l'eau de gâchage. Cependant, le principe d'hydratation reste généralement le même : la dissolution des phases anhydres conduit à une précipitation de produits moins solubles. Ce sont principalement des phases colloïdales (C-S-H) et des phases cristallisées (CH), qui forment le matériau durci. La cinétique de formation de ces produits durant le processus d'hydratation sont schématisées sur la figure 1.3 (b).

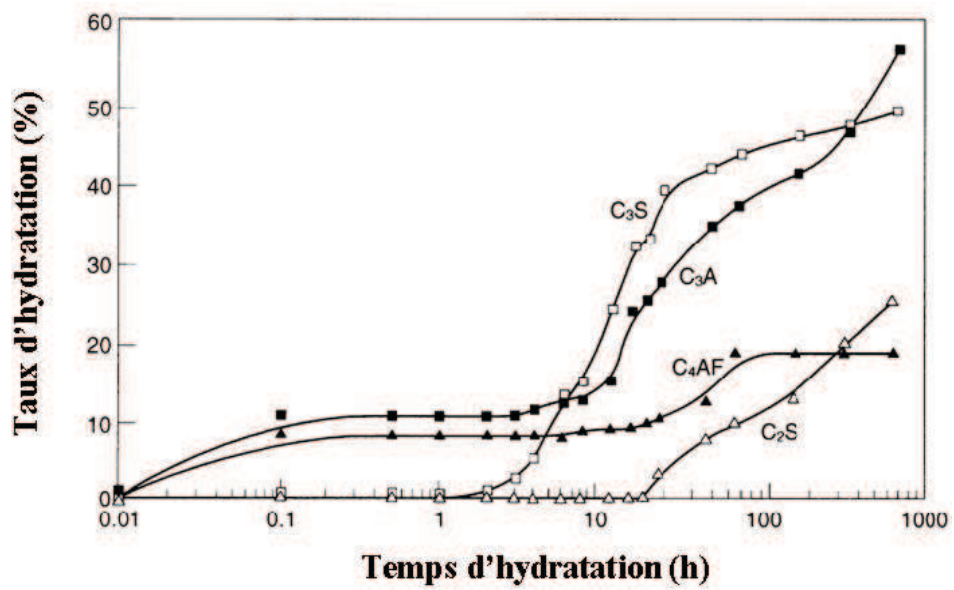
L'évolution de l'hydratation du ciment pouvait être divisée en 4 étapes comme le montre la figure 1.4. D'après Garcia Boivin [BOIVIN, 99], ces périodes peuvent être décrites de la manière suivante :

- Période 1 : réactions initiales

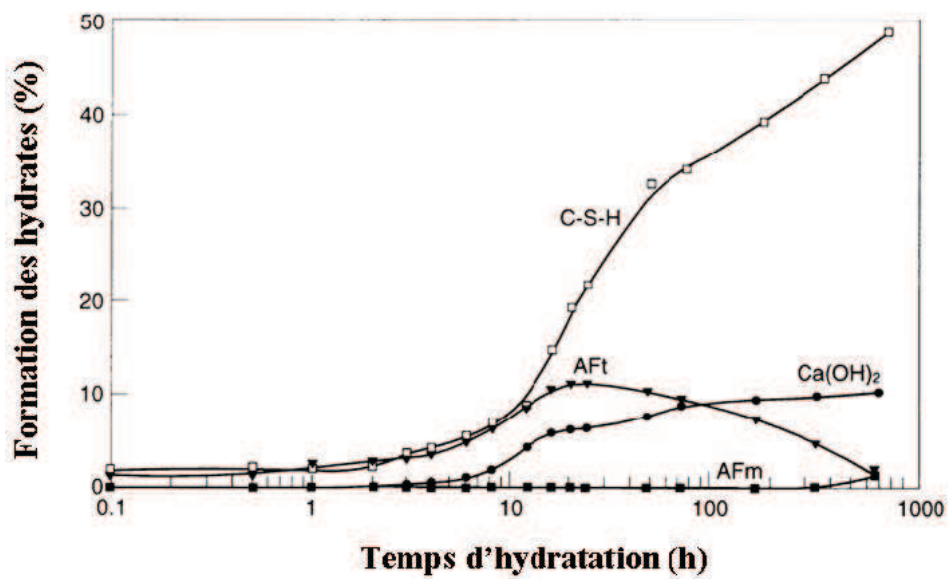
Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Une série de réactions rapides commence impliquant la participation des phases interstitielles du clinker (c'est-à-dire les aluminates C_3A , les aluminoferrites C_4AF et la chaux libre CaO) et du sulfate de calcium (le gypse, l'hémihydrate ou l'anhydrite). La réaction transformant l'hémihydrate en gypse est quasiment instantanée par rapport à l'hydratation des phases du clinker et il est légitime de supposer qu'elle est achevée avant le début des autres réactions :



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



(a)



(b)

Figure 1.3 – Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment ordinaire à température ambiante. (a) consommation des phases du clinker, (b) formation des hydrates [ODLER, 04].

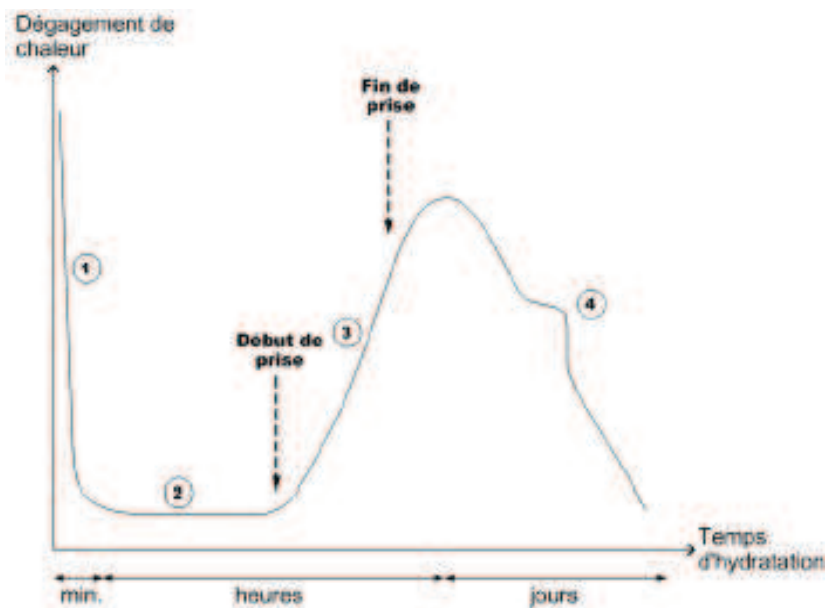


Figure 1.4 – Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment.

- Période 2 : période dormante

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

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

- Période 3 : période d'accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique, la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur, augmentant la température du matériau. Cette activité est aussi visible sur la courbe de flux thermique (figure 1.4). Les hydrates formés commencent

à s'enchevêtrer permettant alors la création d'un solide rigide. La prise du béton se situe donc dans cette période. Elle correspond au moment où il y a une percolation mécanique de phases solides. Cette percolation mécanique est apportée par les hydrates, et en particulier par les C-S-H mais aussi, localement, par la portlandite qui peut jouer le rôle de ponts hydrates (figure 1.5).

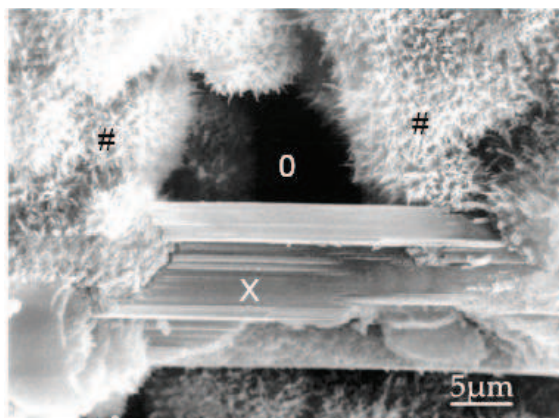


Figure 1.5 – Cristal de portlandite (X) entre des C-S-H (#) et la porosité est repérée par (O) d'après [REGOURD et al., 75].

- Période 4 : période de ralentissement

Les grains sont reliés par des ponts d'hydrates. La distance entre les particules se réduit, entraînant une chute brutale de la porosité. Les couches de C-S-H en périphérie des grains anhydres croissent et s'interpénètrent, ce qui se traduit à une échelle macroscopique par la rigidification du matériau. En même temps, la formation de l'ettringite aboutit à l'épuisement du gypse, visible avec la chute de concentration en ions sulfate. Nous avons vu dans le processus d'hydratation des aluminates que l'ettringite devenait alors la source d'ions sulfates pour former avec le C₃A excédentaire du monosulfoaluminate de calcium hydraté, ce qui se traduit par un troisième pic thermique éventuel.

Le ralentissement des réactions avec le recouvrement des grains par une couche d'hydrates de plus en plus épaisse engendre le ralentissement aussi de la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle. Les réactions chimiques se poursuivent néanmoins tout au long de la maturation du matériau. Cependant, si le réseau poreux est fermé et/ou l'épuisement de l'eau, une partie du ciment anhydre n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais hydratée.

d) Composition chimique de la solution interstitielle

Pendant l'hydratation, l'eau de gâchage se charge en ions. Ces ions ont pour origine les anhydres qui se sont dissous (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF et gypse). La précipitation des hydrates se produit suivant des processus de germination et croissance de cristaux, en fonction de la concentration des ions dans cette solution aqueuse, nommée dans la pâte de ciment hydratée la solution interstitielle [GUILLON, 04].

Au cours de l'hydratation de la pâte de ciment, la composition chimique de la solution interstitielle évolue. Cette évolution est à mettre en relation avec les espèces solides présentes, au contact direct avec la solution. [LONGUET et al., 74] ont étudié l'évolution des espèces en solution. Une augmentation au cours du temps de la concentration en alcalins (Na^+ et K^+) est observée lors de la dissolution des phases alite et bélite, ainsi une diminution globale de la quantité de calcium et de sulfates en solution (figure 1.6). La première baisse de la concentration du calcium en solution, après pratiquement cinq heures, est liée à une précipitation de portlandite. L'augmentation de la concentration en sulfates après sept jours d'hydratation est à mettre en relation avec la mise en place d'un nouvel équilibre chimique liée à la formation de monosulfoaluminate au détriment de l'ettringite.

De plus, la composition de la solution interstitielle pour une pâte de ciment hydratée n'évolue pratiquement plus après six mois d'hydratation. Elle se caractérise par un pH très élevé (13, 5 environ en présence d'alcalins), une forte concentration en alcalins (de l'ordre de 100 à 300mmol.l⁻¹), et une concentration en calcium assez faible (1mmol.l⁻¹).

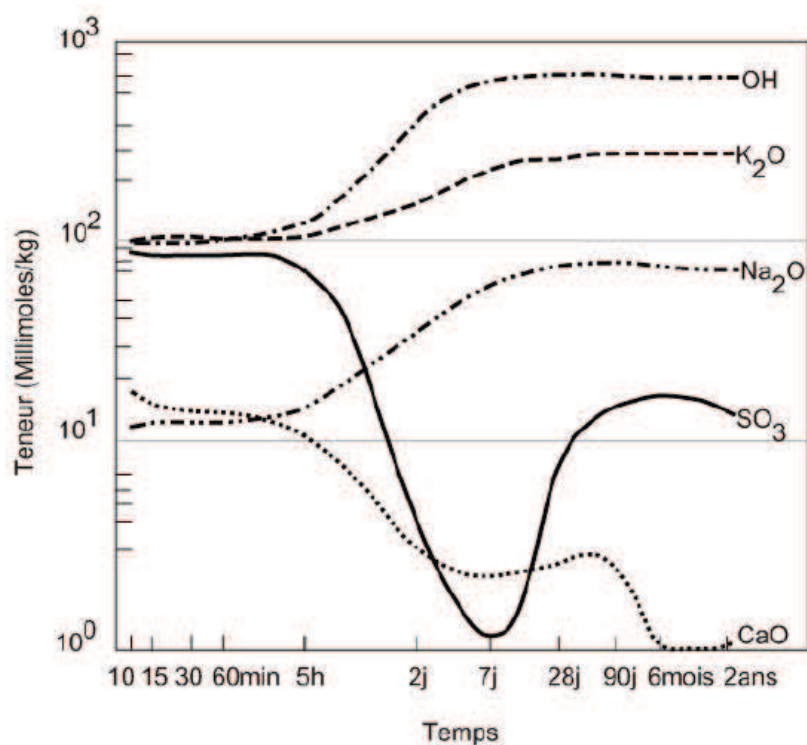


Figure 1.6 – Evolution dans les premiers instants de l'hydratation de la composition de la solution interstitielle, d'après [LONGUET et al., 74].

1.2.3 Suivi de l'hydratation

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

$$\alpha(t) = \frac{m_c^R(t)}{C} \quad (1.6)$$

Où $\alpha(t)$ est le degré d'hydratation du ciment à l'instant t , $m_c^R(t)$ la masse de ciment hydraté à l'instant t (R comme ayant réagi) et C masse initiale du ciment.

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

Il existe différentes méthodes pour suivre l'hydratation du ciment que nous pouvons classer de la façon suivante [NGUYEN, 09] :

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

Parallèlement à toutes ces mesures expérimentales, certains auteurs ont tenté de suivre l'hydratation des matériaux cimentaires par des mesures acoustiques (où la vitesse du son est relié au développement de la matrice cimentaire) ou de la conductivité électrique (mesure de la résistivité du matériau). Par contre, il n'existe pas actuellement de protocole fiable reposant sur ces méthodes [NGUYEN, 09].

Enfin, nous traitons les différents modèles analytique et numérique, qui restent aussi de très bons outils pour prédire l'avancement des réactions d'hydratation, lorsque nous aurons présenté les différentes approches existantes dans la littérature simulant l'hydratation des pâtes de ciment.

1.3 Microstructure d'une pâte de ciment hydratée - Les hydrates formés

1.3.1 Les silicates de calcium hydratés (désignés par C-S-H),

Ils sont issus de l'hydratation des phases alite et bélite, et représentent en volume 50 à 60% des hydrates formés dans un ciment Portland. Le terme C-S-H désigne une famille de silicates de calcium, mal structurés et de stoechiométrie variable, ce qui la distingue dans la pâte de ciment par rapport aux autres hydrates, cristallins, tels que la portlandite [GUILLON, 04]. Dans une pâte de ciment, les C-S-H ont une structure fibreuse (figure 1.7).

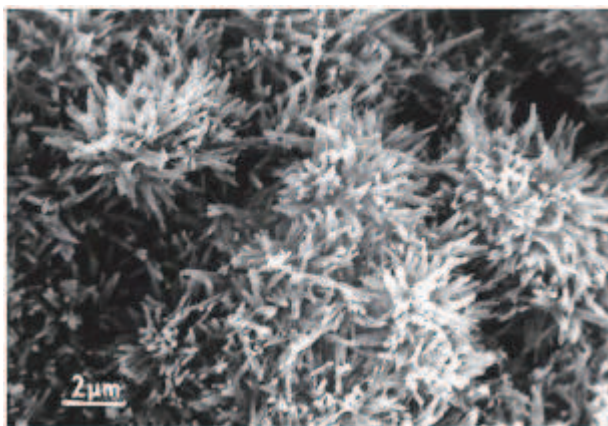


Figure 1.7 – Vue au microscope électronique à balayage de C–S–H dans une pâte de ciment hydratée, d’après [REGOURD et al., 75].

La formation des C–S–H dans une pâte de ciment peut avoir plusieurs origines. Les C–S–H peuvent être issus de l’hydratation des C₃S ou C₂S et avoir un rapport C/S proche de 1,7 ou aussi bien être issus de la réaction de la portlandite avec de la fumée de silice et avoir un rapport C/S plutôt proche de 1,1. Ce deuxième C–S–H est dit pouzzolanique [GUILLON, 04].

De nombreux modèles existent dans la littérature scientifique pour décrire sa structure et sa morphologie. Le modèle proposé par Feldman et Sereda [FELDMAN et al., 68] (voir la figure 1.8) est apparu comme étant le modèle le plus élaboré. Il permet de rendre compte de différents comportements macroscopiques du matériau comme, par exemple, les variations de longueur d’une pâte de ciment hydratée au cours de plusieurs cycles de mouillage-séchage.

Feldman et Sereda considèrent un assemblage aléatoire de feuillets de C–S–H. L’espace entre les feuillets est alors variable et dépend des pressions exercées sur le système. Les feuillets peuvent avoir un mouvement relatif réversible ou non lors du chargement. Ils considèrent aussi que l’eau peut aller et venir réversiblement dans les espaces interfoliaires et interlamellaires.

Ces départs et entrées d’eau interfoliaires sont des phénomènes prédominants expliquant les variations dimensionnelles observables au cours du temps sous diverses sollicitations. Par exemple, lors d’un chargement mécanique, l’eau interfoliaire peut être expulsée, créant du fluage. De même, les mécanismes de retrait et de gonflement sont attribués aux mouvements de l’eau dans la structure des C–S–H [WITTMANN, 77].

1.3.2 La portlandite

La portlandite est un composé cristallin qui occupe de 20 à 25% du volume solide de la pâte de ciment complètement hydratée. Elle a une forme hexagonale prismatique et de formule chimique Ca(OH)₂. Elle se forme par précipitation dans l’espace poreux de la pâte de ciment. Au cours de l’hydratation, les cristaux de portlandite croissent, rejoignent les grains de ciment recouverts de gel de C–S–H et forment ainsi des ponts d’hydrates (figure 1.5), facilitant la percolation des phases solides à court terme. Elle participe peu au développement de la résistance du béton [GUILLON, 04].

Dans une pâte de ciment hydratée, l’équilibre chimique de la portlandite sans présence d’alcalins s’établit à un pH très basique, de l’ordre de 12,4. Elle devient instable (lixiviation) lorsque le pH de la solution interstitielle devient inférieur à cette limite.

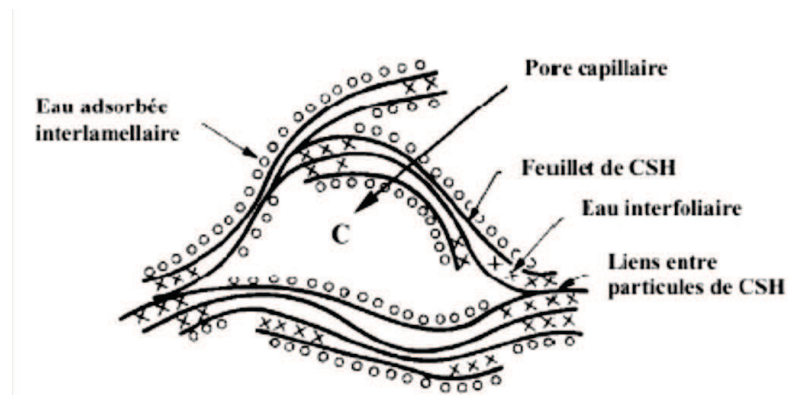


Figure 1.8 – Structure de la pâte de ciment durcie selon Feldman et Sereda [FELDMAN et al., 68].

1.3.3 Les sulfoaluminates de calcium

Les sulfoaluminates de calcium sont issus de l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C₃A) et de l'aluminoferrite tétra-calcique (C₄AF) en présence de gypse. Dans les premiers instants, seule l'ettringite (tri-sulfoaluminate de calcium) se forme, par précipitation dans le réseau poreux. La formation de monosulfoaluminate de calcium intervient plus tardivement dans le processus d'hydratation et précipite dans les pores suite à l'hydratation du C₃A et à la dissolution de l'ettringite préalablement formé (qui devient vis-à-vis du monosulfoaluminate la source d'ions sulfates lorsque tout le gypse a été consommé) [GUILLON, 04].

L'ettringite issue de l'hydratation du ciment est souvent désignée ettringite primaire. Elle a une structure en aiguilles (figure 2.9 à gauche), son volume molaire est important et est bénéfique au comportement mécanique de la pâte de ciment en contribuant à assurer une résistance mécanique aux jeunes âges et à diminuer la porosité capillaire. Le taux de formation et la morphologie de l'ettringite dépendent de la concentration en calcium. La taille et la quantité de cristaux formés diminuent avec un excès de portlandite.

La formation d'ettringite peut se faire aussi à long terme dans une matrice cimentaire durcie. Selon [GUILLON, 04], deux origines d'ettringite différée sont actuellement connues. D'une part, l'ettringite différée peut se former par la transformation du monosulfoaluminate ou par l'hydratation du C₃A résiduel suite à l'apport d'ions sulfates provenant de l'environnement extérieur. D'autre part, suite à une cure thermique pour accélérer les processus d'hydratation, ou dans les structures massives en béton, si la température au cœur du matériau est trop importante et dépasse 80°C, l'ettringite primaire se dissout puis reprécipite après le refroidissement du matériau cimentaire durci.

Dans les deux cas, la précipitation d'ettringite se fait dans un milieu durci et confiné et peut générer des contraintes puis une expansion au sein du matériau cimentaire. La figure 1.9 à droite met en évidence une forme d'ettringite massive. Elle remplit intégralement les pores, puis elle initialise des fissures. Pour éviter ces désordres microstructuraux, il faut limiter la température de cure à 65°C et, en fonction de l'environnement extérieur, à limiter la teneur en aluminates dans le ciment.

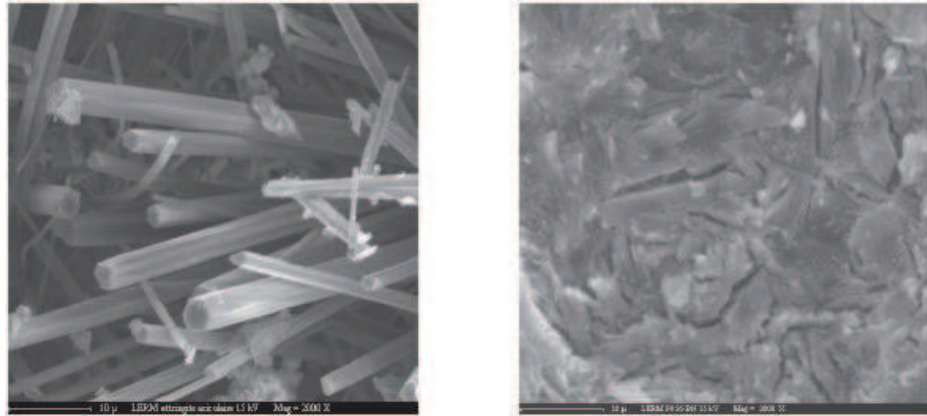


Figure 1.9 – Observations au microscope électronique à balayage d’aiguilles d’ettringite (à gauche) et d’ettringite massive (à droite) dans un béton [GUILLON, 04].

1.4 L’interface pâte – granulats du béton

Pour un béton, la liaison qui s’établit au cours de l’hydratation entre la pâte de ciment et les granulats se traduit par une zone de pâte particulière appelée « auréole de transition » et notée ITZ (Interfacial Transition Zone). La qualité de cette zone dépend fortement de la nature des granulats (réactifs ou neutres...), ainsi que, du rapport E/C. sachant que, cette ITZ présente un rapport E/C plus élevé que le reste de la pâte, ce qui la rend pauvre en particules de ciment, dues à l’effet de paroi et du micro-ressuage.

En conséquence, la microstructure de l’ITZ en tant que composant est considérablement différente de celle dans la pâte pure avec une porosité interconnectée sensiblement plus élevée que celle de la pâte [SCRIVENER, 04]. Selon [BOURDETTE, 94], le rapport entre la porosité de l’auréole de transition et la porosité d’une pâte de ciment pure peut atteindre 3. Dans ce qui suit, nous traitons quelques aspects liés au processus d’hydratation, puis nous présentons la microstructure de cette auréole de transition.

1.4.1 Hydratation du ciment au niveau de l’ITZ

L’hydratation du ciment et les propriétés qui en résultent pour l’auréole de transition peuvent être décrites par la diffusion des ions [OLLIVIER et al., 95]. La dissolution des grains anhydres, avec les différents rapports E/C, se traduit par des gradients de concentration ionique. Sous ces gradients de concentrations, les molécules les plus mobiles (les ions Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et Ca^{2+}) diffusent plus vite de la matrice vers l’auréole, tandis que les ions de silicate à cause de leur faible mobilité diffusent plus lentement vers l’interface. Cela entraîne l’existence d’un gradient de distribution des hydrates, en particulier la Portlandite, les C-S-H et l’ettringite au voisinage des granulats.

Comme décrit plus haut, et à cause de l’effet de paroi et du micro-ressuage il existe dans cette zone des gradients de grains anhydres de ciment (GAC). La figure 1.10 montre des distributions des GAC selon la distance à partir de la surface des granulats dans des bétons à différents âges. Sur ces courbes nous constatons qu’au voisinage des granulats (environ 20 μm) la fraction volumique des GAC est plus faible que celle dans la matrice et diminue avec le temps [SCRIVENER, 99].

L'agencement des grains anhydre de ciment étant moins compact au voisinage des granulats, la croissance des cristaux semble être moins limitée dans cette zone qu'au cœur de la pâte de ciment. Les ions les plus mobiles, Ca^{2+} et OH^- , diffusent de la matrice vers l'interface. Comme le montre la figure 1.11, il s'en suit un excès relatif de portlandite sur les 10 premiers μm de l'interface, et un déficit relatif au-delà. La redistribution des ions est déjà très nette à un jour d'hydratation, celle-ci augmente considérablement à 28 jours, puis devient relativement stationnaire.

Contrairement à la portlandite, la redistribution des C-S-H est beaucoup moins marquée. Ceci est dû à la mobilité très faible des silicates dans la solution. Après 28 jours, il y a une petite quantité en excès de C-S-H dans les cinq premiers microns de l'interface, et cet excès augmente un peu après un an.

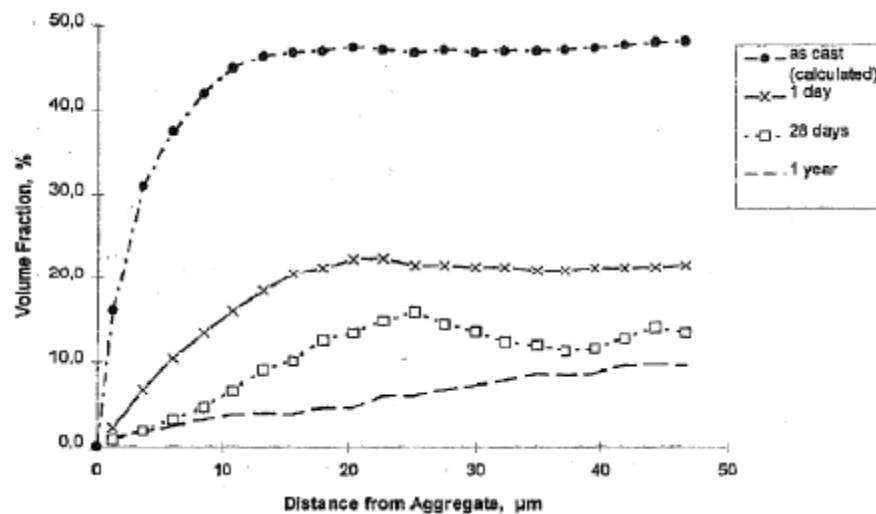


Figure 1.10 – Distribution des matières anhydres dans l'aureole à différents âges [SCRIVENER, 99].

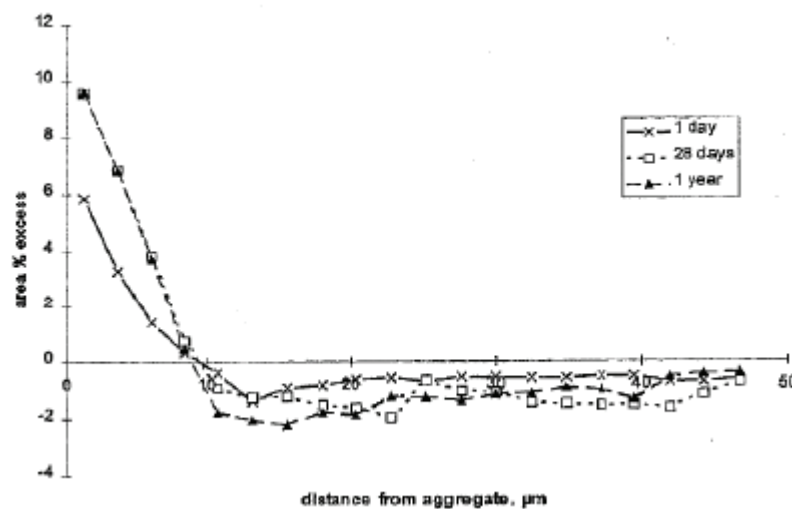


Figure 1.11 – Redistribution de la portlandite formée par migration des ions dans l'aureole de transition [SCRIVENER, 99].

Les profils de concentration en ettringite sont similaires à ceux de la portlandite car la cristallisation de ces deux hydrates se produit pendant la première période de l'hydratation à partir des ions les plus mobiles. De même pour la porosité, les variations principales se trouvent en deçà des 15 au 20 premiers μm . Par l'ajout de fumée de silice, la microstructure de l'auréole est densifiée, ainsi le rapport E/C diminue localement à proximité des granulats et minimise la diffusion des ions.

1.4.2 Microstructure de l'ITZ

L'auréole de transition est la zone de la pâte de ciment autour des granulats, qui est perturbée par la présence de ces granulats (figure 1.12). La formation de cette zone peut être expliquée par un effet de paroi, similaire à celui que l'on voit à la zone de contact entre le béton et le coffrage après le démoulage. Durant le coulage, l'arrangement spatial des grains anhydres devient plus lâche à proximité des granulats. Autrement dit, les espaces entre les grains anhydres sont d'autant plus grands que l'on est plus près de la surface des granulats. Par conséquent localement, le rapport E/C ainsi que la porosité sont plus élevés dans l'auréole, et décroissent rapidement vers la matrice de la pâte de ciment.

L'auréole de transition est souvent caractérisée par la porométrie au mercure et/ou microscopie électronique à balayage (MEB) utilisant des électrons rétrodiffusées. La première méthode permet d'obtenir des informations globales, tel que l'interconnectivité des auréoles, la distribution des tailles de pores (cf. Chapitre 2). Tandis que, la deuxième méthode permet d'avoir une image sur l'épaisseur et la morphologie des hydrates dans cette zone.

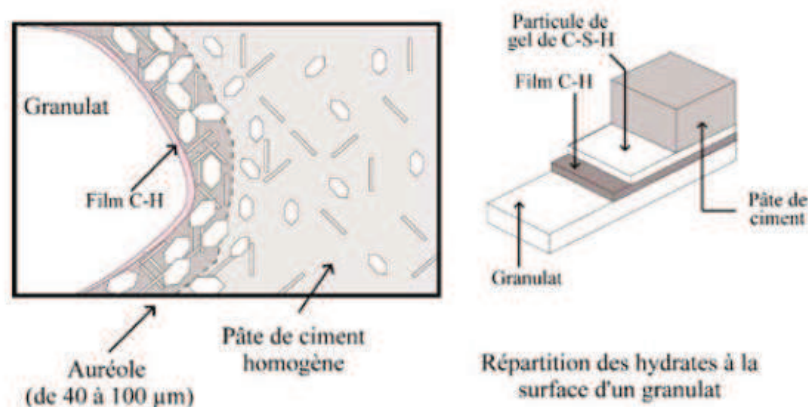


Figure 1.12 – Interface entre un granulat et une pâte de ciment Portland hydratée [COURARD, 99].

Des études menées sur cette partie [SCRIVENER, 99][STARK et al., 01][MORANVILLE, 90], montrent que, l'auréole de transition, c'est la partie la plus poreuse, la mieux cristallisée et la moins résistante dans un béton. Elle est constituée de fibres de C-S-H, d'aiguilles d'ettringite, et de plaquettes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ orientées perpendiculairement à la surface du granulat (Figure 1.13.a). Selon [SCRIVENER, 99], L'auréole de transition s'organise généralement en trois zones distinctes dont la distance à la surface du granulat varie de 1 μm à 100 μm :

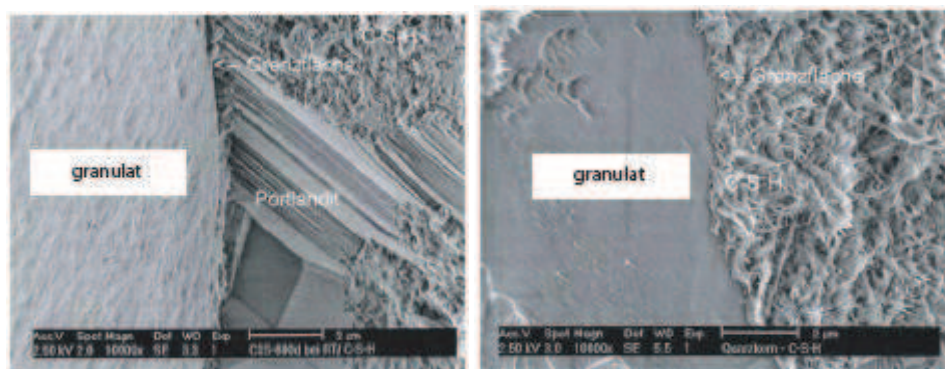
- La première, d'épaisseur inférieure à 1 μm , est liée à des liaisons chimiques dues à des réactions sur la surface des granulats inertes. Cette épaisseur est constituée de

deux couches dont la première, en contact direct avec les granulats, est composée de Portlandite, tandis que la deuxième partie se compose de gels de C-S-H (Figure 1.12).

- La seconde région est celle affectée par « l'effet de paroi ». Celui-ci est dû à la faible compacité des grains de ciment autour des granulats (leur taille étant beaucoup plus grosse que celle des grains de ciment). L'épaisseur de cette région est comparable à la taille des grains de ciments, mais pas supérieure à quelques dizaines de μm à partir de l'interface. Cette région est la partie principale de l'auréole.
- La troisième région est affectée par les hétérogénéités à plus grande échelle due par exemple au micro-ressuage. L'épaisseur de cette région ne dépasse généralement pas 100 μm .

L'amélioration des bétons par la micro silice et notamment les BHP permet de réduire la porosité et l'épaisseur de cette zone ce qui conduit à une meilleure liaison entre la pâte et les granulats, certaines sources [AITCIN, 03] signalent même l'absence de la zone de contact dans les bétons à haute performance (Figure 1.13.b). L'ajout de fumée de silice permet en effet la consommation de la portlandite (par sa réaction pouzzolanique avec cette portlandite pour former des C-S-H, néanmoins différents de ceux formés lors de l'hydratation des C₃S ou C₂S), en densifiant la structure du matériau, tout en améliorant ses performances mécaniques.

La qualité de la zone de transition dépend aussi de la nature des granulats (réactifs ou neutres ...). Les granulats calcaires (réactifs) présentent les plus fortes liaisons avec la pâte de ciment du fait des réactions chimiques qui se produisent au cours du temps et augmentent les forces d'adhésion. La zone de transition entre les granulats calcaires et la pâte de ciment est ainsi plus résistante et de perméabilité plus faible. L'augmentation de la résistance du matériau béton réalisée avec les granulats de cette nature a été observée [MALIER, 92] contrairement aux granulats de type quartz (comme les granulats siliceux), qui sont neutres par rapport à la pâte de ciment.



a) Béton sans fumée de silice b) Béton avec fumée de silice

Figure 1.13 – Microstructure de l'auréole de transition [STARK et al., 01].

1.5 Simulation de l'hydratation des pâtes de ciment et bétons

Cette partie a pour but de présenter quelques approches simulant l'hydratation des pâtes de ciment Portland et du béton, ainsi que, leurs applications. Tout d'abord, un état de l'art et une classification des modèles d'hydratation des pâtes de ciment existants dans la littérature sont présentés. Puis, nous décrivons quelques approches simulant le matériau béton, notamment l'auréole de transition. Enfin, nous présentons une approche qui permet de considérer l'aspect multi-échelles des matériaux cimentaires basée sur les techniques d'homogénéisation.

1.5.1 Pâte de Ciment Portland

Un survol des principaux modèles numériques simulant l'avancement de l'hydratation du ciment est présenté. Les modèles référencés dans la littérature peuvent être classés en quatre grandes familles :

a) Modèles analytiques

Ces modèles décrivent l'évolution des cinétiques d'hydratation, avec une manière explicite, et comme une fonction du temps d'une manière macroscopique globale. Les mécanismes et les interactions physiques au niveau granulaire ne sont pas pris en compte dans ce cas. Le modèle le plus célèbre traitant de l'hydratation à l'échelle macroscopique est sans doute celui développé à partir de la théorie d'Avrami [AVRAMI, 39]. Il est de type nucléation et croissance, et se présente sous la forme d'une relation exponentielle (1.7) permettant d'estimer le degré d'hydratation des hydrates :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha) n k t^{n-1} \quad (1.7)$$

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

$$n = \left(\frac{P}{S} \right) + Q \quad (1.8)$$

Où P est un entier lié à la dimension du problème dimensionnel. $P=1$ dans le cas unidirectionnel, $P=2$ pour le cas bidimensionnel et $P=3$ pour le cas tridimensionnel. Le S est lié au mécanisme contrôlant la réaction : $S=1$ pour une dissolution interfaciale, $S=2$ si le phénomène est contrôlé par la diffusion des ions à travers les hydrates. Le paramètre Q dépend de la cinétique d'hydratation. $Q=0$ au début de la nucléation-croissance, $Q=1$ lorsque la cinétique est constante et Q se situe entre 0 et 1 lorsque la cinétique diminue exponentiellement représentant un phénomène régi par la diffusion ionique à travers les couches d'hydrates.

Le taux de nucléation (dN/dt) peut s'écrire alors comme suit :

$$\frac{dN}{dt} = (1-\alpha) n k t^{Q-1} \quad (1.9)$$

Le tableau 1.3 présente les différentes valeurs existantes dans la littérature pour le coefficient n dans le cas d'hydratation du C_3S . Elles sont issues d'ajustage à partir de mesures et représentent globalement l'ensemble du processus d'hydratation.

Ce modèle qui considère généralement une seule équation qui décrit tout le mécanisme d'hydratation repose sur quelques hypothèses. D'une part, cette équation repose sur une calibration du paramètre k et de l'exposant n . Cela ne traduit pas clairement les mécanismes d'hydratation qui sont réellement en jeu. Et d'autre part, elle est décrite pour un système homogène où la nucléation a lieu de manière aléatoire. Cependant, il est connu que dans le cas du ciment, la nucléation est un processus hétérogène car elle se produit à la surface des particules en cours d'hydratation [BISHNOI, 08]. En raison de sa forme analytique simple et de sa facilité d'utilisation, l'équation d'Avrami reste la plus utilisée pour décrire l'hydratation du ciment [NGUYEN, 09].

Dans la littérature, on distingue aussi le modèle analytique de Fujii et Kondo [FUJII et al., 74] qui est consacré à l'hydratation du C_3S . Il décrit spécifiquement le mécanisme de diffusion ionique à travers les couches d'hydrates. Lorsque la surface des grains de C_3S est recouverte par les $C-S-H$, la cinétique d'hydratation change considérablement. Le processus de nucléation-croissance s'arrête et l'hydratation est alors contrôlée par la diffusion des ions et de l'eau à travers les couches d'hydrates.

Tableau 1.3 – Paramètres cinétiques (k et n) de l'équation d'Avrami (cas de l'hydratation du C_3S), tirée de [NGUYEN, 09].

Références	k (h^{-1})	n (-)	E/C (-)	Rayon moyenne (μm)
[KONDO et al., 68]	-	1,10	0,5	2 - 5
	-	0,67	0,5	2 - 5
	-	1,13	0,5	5 - 8
	-	0,81	0,5	5 - 8
	-	1,12	1	2 - 5
	-	0,79	1	2 - 5
[ODLER et al., 81]	-	1,10	0,5	3 - 4
	-	1,10	0,5	1 - 2
[BERLINER et al., 98]	0,004	1,86	0,3	2 - 3
	0,006	1,72	0,5	2 - 3
	0,007	1,66	0,7	2 - 3

b) Modèles semi-analytiques

Les modèles semi-analytiques reposent sur les lois analytiques précitées pour décrire les différentes étapes d'hydratation (germination-nucléation et la diffusion ionique à travers les couches d'hydrates). Ils s'attachent à décrire l'hydratation de chaque phase de clinker en utilisant des données expérimentales qui servent à des paramètres de modélisation (constantes de vitesse, coefficient de diffusion, etc). Ces modèles sont utilisés pour quantifier des grandeurs macroscopiques comme la porosité accessible à l'eau, les teneurs en hydrates, le retrait chimique, etc.

[DABIC et al., 00] ont proposé un modèle qui décrit le processus d'hydratation pour chaque phase du clinker (les différentes phases de clinker n'ont pas la même cinétique d'hydratation) et étape par étape (induction, germination-nucléation, la diffusion des ions à travers les couches de C-S-H formés). Ce modèle utilise l'équation de type Avrami pour décrire les différents régimes d'hydratation. Les auteurs ne changent en effet que les paramètres cinétiques des équations d'Avrami pour chaque régime ce qui reste critiquable.

Dans la littérature, on trouve d'autres modèles qui distinguent l'hydratation de chaque phase de clinker, ainsi que les différents hydrates formés notamment les teneurs en portlandite et en C-S-H. [PAPADAKIS et al., 91] et [MOUNANGA et al., 04] présentent un raisonnement sur le contenu molaire (mol.L^{-1}) des réactifs du mélange et des produits de réaction. L'ensemble de la cinétique est décrit par une seule équation de vitesse de type Avrami (cas du modèle de Papadakis) ou par des données expérimentales tirées de la littérature (cas du modèle de Mounanga). Ces modèles se limitent au cas du ciment CEM I où l'eau reste en excès par rapport au ciment ($E/C > 0,42$). En 2005, [THIERY, 05] a développé au LCPC un modèle d'hydratation du même type que celui proposé par [PAPADAKIS et al., 91]. Ce modèle est applicable quel que soit le rapport E/C, cependant, le rapport C/S des C-S-H a été fixé à 1,5, ce qui est critiquable pour les ciments à base de CEM I. Ce type de modèle semi-analytique est utilisé ainsi pour étudier l'évolution au cours du temps de la consommation de l'eau libre dans le matériau, de la porosité, de la température et de la quantité d'hydrates produits (C-S-H, CH, etc.) [NGUYEN, 09].

Enfin, l'ensemble de ces modèles repose sur la calibration des constantes de vitesse pour chaque phase du clinker. Une base de données expérimentale est donc nécessaire. Il manque également une distinction des différents régimes d'hydratation ou bien cette séparation des phases n'est pas faite de façon correcte [NGUYEN, 09].

c) Modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamique décrivent l'hydratation du ciment comme un processus de dissolution des anhydres du clinker et de précipitation d'hydrates [LOTHENBACH et al., 07] [MATSCHEI et al., 07]. Ils se basent sur l'interaction entre les espèces en solution et sur l'équilibre chimique de la solution interstitielle pour déterminer la compatibilité des phases, puis, prédire précisément la composition de la solution interstitielle et les principaux produits de l'hydratation. Ces modèles sont utilisés pour déterminer les produits formés lors de l'hydratation de ciment avec ou sans additions minérales (cendres volantes, laitiers, fumée de silice, fillers calcaires, etc.), ainsi, pour prendre en compte l'effet de la température sur la nature des hydrates formés.

Ces modèles considèrent une description très détaillée des équilibres chimique. Par contre, ils décrivent l'avancement de l'hydratation du ciment en fonction du temps par des lois simples reposant uniquement sur l'utilisation de la loi d'Avrami par exemple. Enfin, les modèles thermodynamiques ont principalement une fonction explicative de l'hydratation. Ils sont de plus difficiles à coupler avec les modèles décrivant les transferts [NGUYEN, 09].

d) Modèles associés au développement de la microstructure

Les modèles basés sur le développement de la microstructure permettent de calculer les principales propriétés physiques et mécaniques du matériau. Ces modèles décrivent, à l'échelle microscopique, l'évolution de la microstructure au cours de l'hydratation. Une revue plus détaillée sur le fonctionnement de ces modèles est présentée dans ce qui suit :

i) HYMOSTRUC²

Ce modèle a été développé par K. Van BREUGEL à l'université technologique de Delft [VAN BREUGEL, 91]. Il s'intéresse à l'évolution tridimensionnelle des grains de ciment lors de l'hydratation. Les paramètres d'entrée sont le rapport E/C, la granulométrie, la composition chimique du ciment et la température. Pour chaque grain de ciment, la cinétique d'hydratation est entièrement gérée par son degré d'hydratation. La loi d'évolution du degré d'hydratation de chaque grain est définie en tenant compte du diamètre initial de la particule, de la température, de l'humidité relative, de la consommation d'eau et de la diffusion de l'eau à travers la couche d'hydrates formés.

L'hydratation se traduit par une modification du rayon des grains de ciment selon deux mécanismes d'expansion. En premier lieu, l'accroissement se fait librement puisque le grain de ciment est isolé (figure 1.14), puis, avec interactions lorsque il y a une percolation des phases solides (figure 1.15). Le programme redistribue par la suite les hydrates qui se trouvent dans des zones communes à deux particules.

L'épaisseur du front de réaction, dit ainsi l'inner product, et qui présente la perte de rayon de la particule de ciment s'écrit :

$$\delta_{in;x,j} = \frac{x}{2} \left[1 - (1 - \alpha_{x,j})^{1/3} \right] \quad (1.10)$$

Avec x est le diamètre initial de la particule, et $\alpha_{x,j}$ le degré d'hydratation.

Le volume d'hydrates formés à l'extérieur de la particule, correspondant au volume de l'outer product s'écrit :

$$V_{ou;x,j} = (v-1)\alpha_{x,j}V_x \quad (1.11)$$

Où v est la proportion volumique d'hydrates formés par rapport au volume du ciment hydraté et V_x le volume initial de la particule de ciment de diamètre x . Connaissant $V_{ou;x,j}$ il est facile de déduire le rayon extérieur de la particule $R_{out;x,j}$ puis l'épaisseur de l'outer product.

Enfin, ce modèle est capable d'estimer directement la porosité ou la perméabilité, ou en le couplant à un code aux éléments-finis pour déterminer la contrainte limite à la compression ou d'autres grandeurs caractéristiques [VAN BREUGEL, 95b]. Ce modèle est ainsi utilisé pour étudier le comportement de matériaux cimentaires, et en particulier aux jeunes âges [VAN BREUGEL, 01].

² HYdratation, MORphologie et formation de la STRUCture

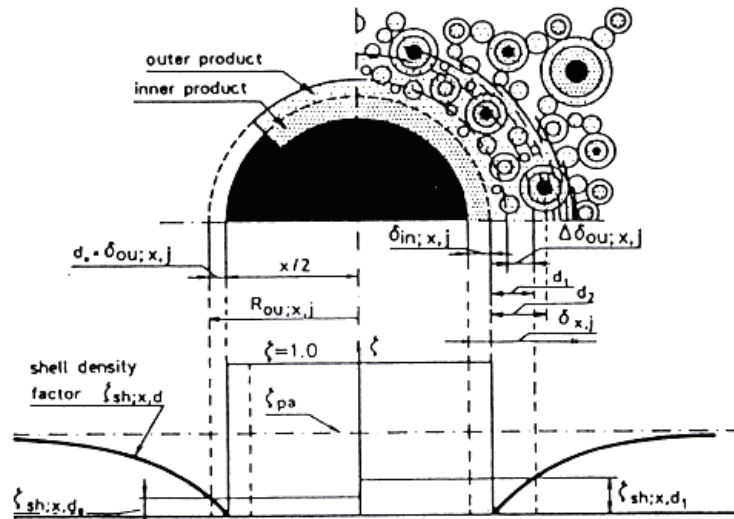


Figure 1.14 – Représentation de la microstructure et des couches d’hydrates d’après K. Van Breugel [VAN BREUGEL, 95a].

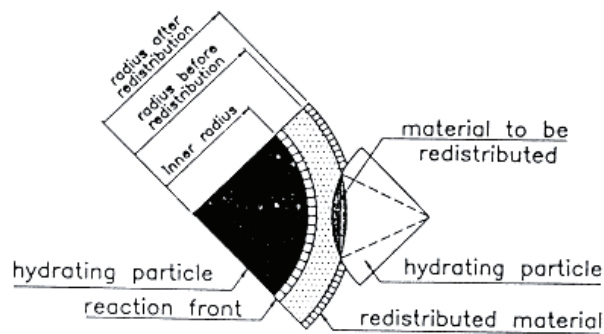


Figure 1.15 – Interaction d’une particule voisine et redistribution des hydrates d’après K. Van Breugel [VAN BREUGEL, 96].

ii) IPKM³

IPKM est un modèle développé par P. Navi et C. Pignat à l’école Polytechnique Fédérale de Lausanne [NAVI et al., 93][NAVI et al., 99a]. Il part d’une microstructure 3D composée initialement de grains sphériques de diamètres et de dispositions aléatoires. Il s’intéresse au développement de grains de C_3S , constituant environ les deux-tiers d’un ciment Portland, et dont les hydrates, $C-S-H$ et la portlandite, contribuent majoritairement aux capacités mécaniques du squelette de la pâte de ciment durcie.

Dans ce modèle, l’hydratation d’une particule sphérique de C_3S de rayon r est décrite selon l’écriture de J. M. Pommersheim [POMMERSHEIM et al., 82]. Alors que, la cinétique de réaction est gérée par la nucléation et la croissance des hydrates, la surface de réaction des hydrates et la diffusion à travers la couche d’hydrates. De même que pour le

³ Integrated Particles Kinetic Model

modèle HYMOSTRUC, si des pixels de C-S-H, issus de l'hydratation de grains de ciment distincts, se superposent, alors un algorithme les redistribue autour des grains de ciment, augmentant l'épaisseur de l'outer product. La figure 1.16 présente deux coupes d'une même microstructure, anhydre et après deux mois d'hydratation.

Le modèle IPKM est capable de simuler numériquement l'évolution de la microstructure d'une pâte de ciment lors de l'hydratation en se basant sur les cinétiques d'hydratation des particules. La microstructure générée considère trois phases solides et une phase poreuse. Le modèle permet aussi de considérer des fillers inertes selon une certaine fraction volumique et une distribution de taille donnée [PIGNAT, 03]. En 2005, ce modèle a été utilisé pour prédire la perméabilité de l'eau en appliquant les lois de Darcy et de Poiseuille.

Récemment, ce modèle a inspiré [BISHNOI, 08] pour développer une approche vectorielle, dénommée μic , qui simule de façon très satisfaisante l'évolution de la microstructure d'un ciment en cours d'hydratation, et qui prédit la cinétique d'hydratation. Toutes les particules anhydres sont caractérisées par leurs coordonnées (x, y, z) dans le système afin de reconstituer numériquement une imagerie de la microstructure. Chaque particule étant modélisée individuellement et toutes les interactions étant traitées explicitement. Ce modèle utilise une approche simple de type nucléation-croissance. Les microstructures générées par μic peuvent être utilisées pour obtenir des informations importantes sur l'évolution des propriétés mécaniques et de durabilité (connectivité et perméabilité).

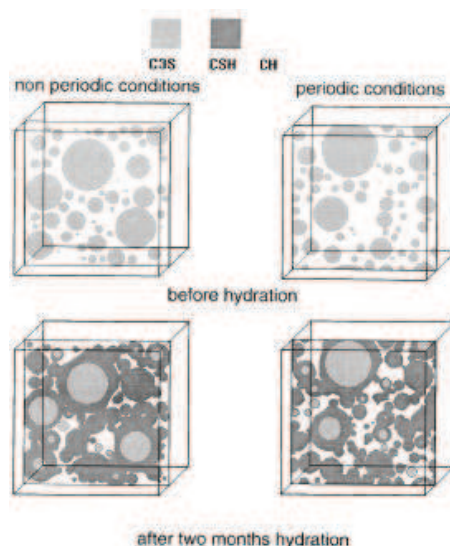


Figure 1.16 – Coupes d'un échantillon anhydre et après deux mois d'hydratation déterminées avec le modèle de Navi et Pignat [NAVI et al., 99a].

iii) CEMHYD3D

Le modèle CEMHYD3D développé par D. P. Bentz est un ensemble d'algorithmes qui permettent de générer et d'hydrater numériquement une pâte de ciment Portland d'une manière plus proche de la réalité physique en tenant compte de la composition réelle du clinker (Figure 1.17). Il utilise une approche totalement novatrice basée sur la simulation de l'occurrence d'un certain nombre d'équations chimiques implémentées grâce à un mécanisme basé sur les automates cellulaires. La figure 1.18 présente de manière schématique et résumée l'ensemble du programme développé.

Le point de départ de la simulation d'une microstructure représentative d'une pâte de ciment Portland durcie est l'acquisition de données spécifiques au ciment étudié. La composition chimique du clinker ainsi que sa granulométrie sont obtenus par des observations par micrographies et à la sonde EDS, complétées par un traitement informatique des images de grains de ciment. Les informations nécessaires pour le calcul d'hydratation sont les fractions volumiques et surfaciques des phases composant le clinker, en plus de sa granulométrie.

Les grains de ciment, sphériques, sont disposés aléatoirement, sans s'interpénétrer, dans un volume élémentaire représentatif (VER). La discrétisation et l'affectation des phases solides aux pixels correspondant aux grains de ciment (un pixel représente un volume de $1\mu\text{m}^3$ de C_3S , C_2S ...etc.) se fait à l'aide d'une série d'algorithmes (RAND3D, STAT3D, BURN3D) conformément au rayon hydraulique⁴ et à la réactivité du ciment.

Pour simuler l'hydratation de la microstructure générée, le modèle CEMHYD3D utilise des algorithmes basés sur les automates cellulaires, où tous les phénomènes physico-chimiques sont modélisés [BENTZ, 99]. La Figure 1.19 donne une vision (non exhaustive) des règles d'interaction entre espèces et qui sont en quelque sorte la traduction des équations d'hydratation dans le mécanisme implémenté.

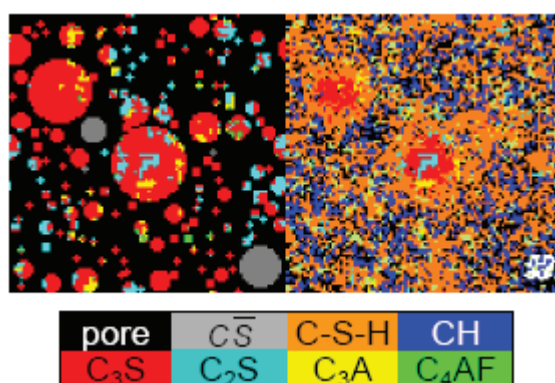
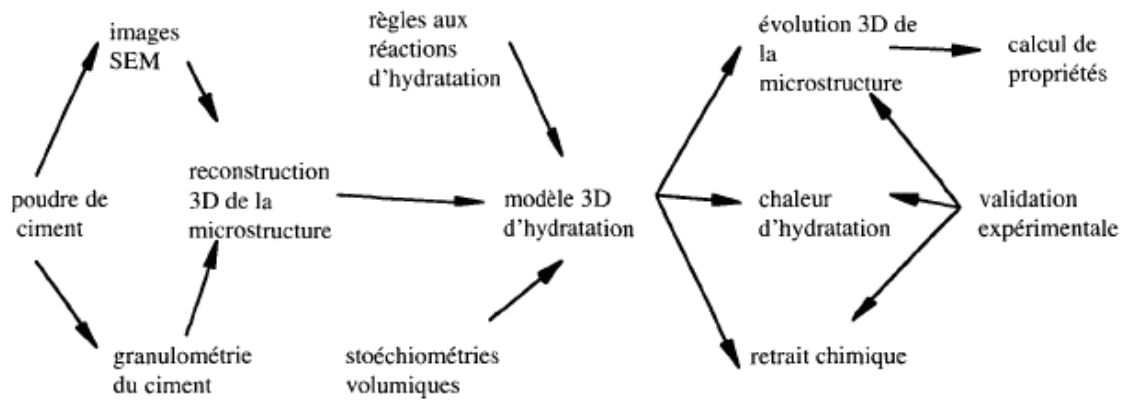


Figure 1.17 – Pâte de Ciment Portland générée et hydratée numériquement par le CEMHYD3D avec un $E/C=0.4$ [GUILLON et al., 04].

⁴ Le rayon hydraulique : le rapport entre les proportions volumiques et surfaciques de chaque phase.



La figure 1.18 – Organigramme de fonctionnement de CEMHYD3D [BENTZ, 97].

Le processus d'hydratation est matérialisé par les changements d'état (ou changement de phase) successifs des voxels de la microstructure. L'hydratation est réalisée par des cycles successifs. Au niveau des automates, chaque cycle correspond au passage d'un état à un autre. Au niveau du logiciel, chaque cycle est divisé en deux phases :

- La dissolution
- La diffusion/réaction

Chaque phase s'intéresse à des espèces différentes et constitue à chaque fois un passage d'un état à un autre pour toutes les phases concernées.

Dans la phase de dissolution, le CEMHYD3D parcourt chaque voxel de la microstructure et ne considère que des voxels qui correspondent à des phases solubles. Ces voxels correspondent à ceux qui sont en contact avec l'eau. L'évolution des voxels concernés pour le cycle suivant va alors être déterminée par un ensemble de coefficients probabilistes et par leur environnement.

Par exemple, si l'on considère le voxel contenant une croix dans la figure 1.20, ce dernier peut :

- Soit être dissout: le voxel rouge est transformé en présence d'eau (voxel vert) et donne, dans la direction choisie pour sa dissolution, un voxel bleu d'espèces dissoute diffusante,
- Soit resté à sa place et ne pas se dissoudre : rien n'est modifié pour l'état suivant.

Dans la phase de diffusion/réaction, le logiciel parcourt à nouveau chaque voxel de la microstructure et ne considère cette fois-ci que les voxels qui correspondent à des espèces diffusantes, donc des espèces précédemment dissoutes. Encore une fois, l'évolution des voxels concernés pour ce cycle va être déterminée par un ensemble de coefficients probabilistes et par leur environnement. Ici deux possibilités s'offrent à l'espèce diffusante :

- Réagir avec un autre voxel d'espèce diffusante dans le cadre d'une réaction chimique intervenant dans l'hydratation, ceci si l'autre espèce est à son voisinage direct.

- Continuer son déplacement dans l'eau contenue dans la porosité si aucune espèce avec qu'il peut réagir se trouve à son voisinage direct.

Si on considère à nouveau la figure 1.20 pour illustrer ceci, on voit que le voxel diffusant peut :

- Soit continuer à diffuser dans l'une des trois directions qui lui sont offertes,
- Soit réagir à la surface de la phase solide proche et précipiter à son tour en un nouveau voxel d'espèce solide.

Enfin, et en plus des quatre composants du ciment et du gypse, ce modèle est souple et permet en effet de rajouter des phases ainsi que leurs réactions comme les cendres volantes [BENTZ, 97a], la fumée de silice [BENTZ et al., 98a] et les fillers de calcaire [BENTZ, 06]. Ce modèle a servi de base aussi à toute une série de travaux portant sur la simulation de propriétés des matériaux cimentaires tel que la connectivité des phases solides C-S-H et CH basant sur la théorie de percolation [GARBOCZI et al., 91], l'essai de porosimétrie au mercure [GARBOCZI et al., 92], la diffusivité de la pâte de ciment en utilisant l'équation de Nernst-Einstein reliant la diffusivité et la conductivité électrique [GARBOCZI et al., 92], la lixiviation du CH pour étudier son effet sur la percolation de l'espace poreux et sur la diffusivité [BENTZ et al., 92]. Ce modèle a été utilisé aussi pour déterminer l'isotherme d'adsorption numériquement en vue de prédire le retrait de séchage dans la nanostructure de C-S-H [BENTZ et al., 95], ainsi pour étudier l'influence de la fumée de silice sur la diffusivité [BENTZ, 00]. En outre, l'influence de la forme réelle des particules anhydres sur le processus d'hydratation est ainsi étudiée [BULLARD et al., 06]...etc.

En janvier 2001, le CEMHYD3D a été intégré dans le VCCTL (Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory). Ce consortium, qui regroupe industriels et universités, assemble des compétences pour développer un « laboratoire virtuel » qui est basé sur les modèles digitaux développés au NIST (National Institute of Standards and Technology) et qui permet d'effectuer des études sur des pâtes de ciments et bétons à partir de l'un des ciments disponibles dans la base de données. Une version E-learning est disponible sur internet à l'adresse <http://ciks.cbt.nist.gov/vcctl/>.

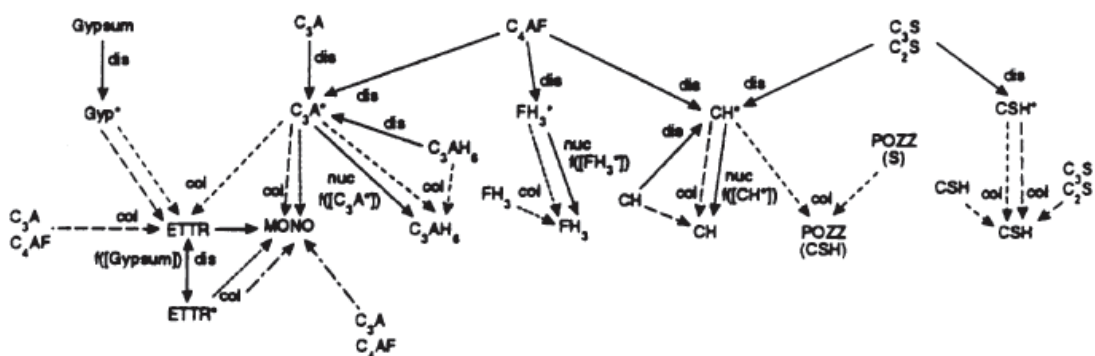


Figure 1.19 – Principe de formation des hydrates et phénomènes physiques associés [BENTZ, 97]. Avec : Présence d'un astérisque (*) : Espèce diffusante, ETTR : ettringite, MONO : monosulfoaluminate, POZZ : matériau pouzzolanique, Gyp : gypse, col : collision, nuc : nucléation, dis : dissolution

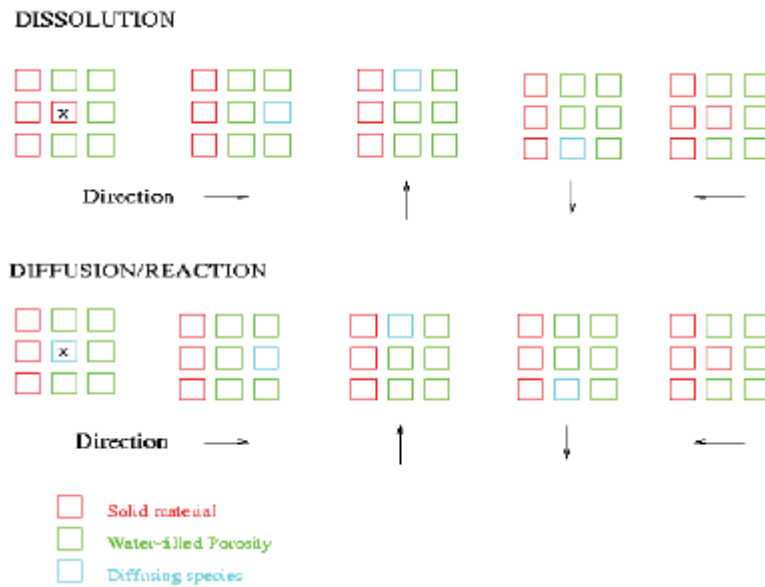


Figure 1.20 – Modèle de dissolution, diffusion/réaction implémenté par les automates cellulaires dans CEMHYD3D [BENTZ, 97].

En résumé...

Ce genre de modèle permet de simuler numériquement l'hydratation d'une pâte de ciment, ainsi, quelques propriétés mécaniques ou de transport. Les principales approches considèrent des grains anhydres sphériques disposés au hasard au sein d'un VER qui peut être d'une part continu comme HYMOSTRUC ou IPKM ou d'autre part discrétisé en pixels comme CEMHYD3D. Le changement de la microstructure est géré soit en définissant des lois physico-chimiques par automates cellulaires, comme CEMHYD3D, ou comme dans HYMOSTRUC ou IPKM en considérant les hydrates comme une couche qui enrobe les grains anhydres. Pour caractériser l'espace poreux, une approche par pixel peut être utilisée comme dans CEMHYD3D, ou bien dans, HYMOSTRUC3D. Dans ce type d'approche, la taille minimale d'un pore capillaire est imposée par la résolution du pixel. Cette dernière est limitée à 1 μm dans le programme CEMHYD3D. Cette dimension caractéristique n'est pas pertinente pour caractériser le réseau poreux d'une pâte de ciment puisque la taille des petits capillaires peut descendre jusqu'à 10nm. Cependant, l'approche continue, utilisée dans IPKM, permet de représenter toute taille de pore et par conséquent d'une manière continue le réseau poreux et notamment sa connectivité au cours du processus d'hydratation.

1.5.2 Béton

Parmi les modèles les plus cités dans la littérature qui simule le matériau béton on trouve celui de [BENTZ et al., 99]. Ce modèle, dit HCSS⁵, est basé sur une représentation aléatoire de la microstructure d'un béton. Les inclusions sphériques de différentes tailles sont générées de façon aléatoire et positionnées dans un VER avec une fraction volumique v . Cet élément de volume est complété par la pâte de ciment et les granulats

⁵ Hard Core Soft Shell

sont entourés par une coquille représentant l'aurole de transition (figure 1.21). Une grande partie des applications développées par cette équipe concerne l'étude de la diffusivité dans un béton, et notamment l'influence de la zone de transition [GARBOCZI, 99]. La détermination de certains paramètres associés à la porosité est obtenue à partir de la théorie de percolation [GARBOCZI, 99].

De surcroît, [STROEVEN et al, 99] ont développé un autre modèle aléatoire nommé 'SPACE'. Ce modèle génère des inclusions sphériques représentant les granulats de béton dans un VER de taille suffisante pour contenir toutes les inclusions. Lorsque toute la granulométrie y est insérée, le cube tend à se rétrécir, et les particules affectées de coordonnées dynamiques se déplacent au contact des parois de cube ou d'autres granulats. Le processus s'arrête lorsque la compacité souhaitée et la dimension du VER souhaitable sont atteintes [STROEVEN et al., 04]. Un maillage en éléments finis, avec des éléments triangulaires, est alors superposé (figure 1.22). Le maillage très fin du VER permet de considérer la phase de transition. On note que, la finesse du maillage limite le calcul qu'en bidimensionnel. Ce modèle a été utilisé pour étudier l'endommagement des bétons selon le modèle de Mazar [STROEVEN, 01].

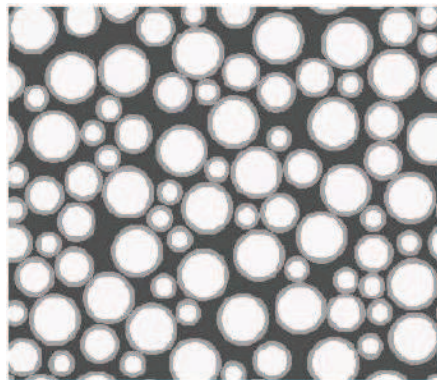


Figure 1.21 – Le VER considéré dans le HCSSModel [BENTZ et al., 99].

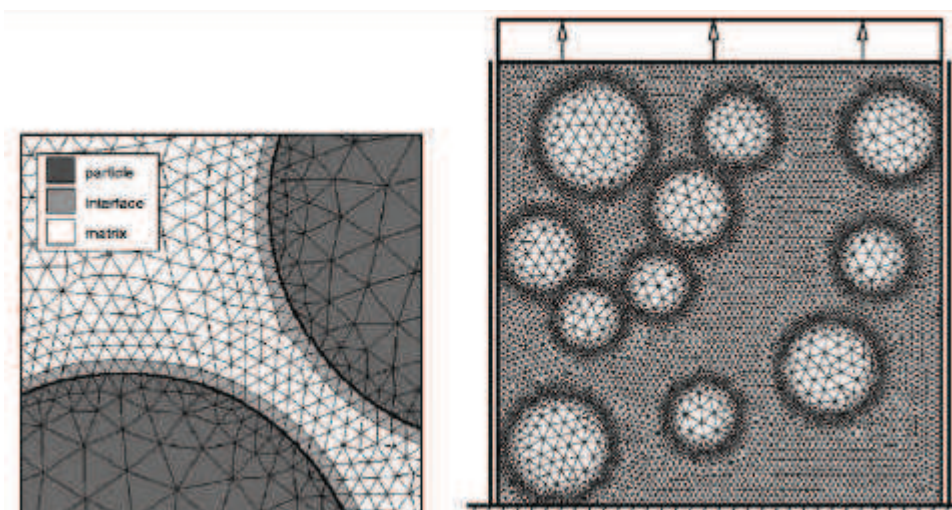


Figure 1.22 – Modèle 'SPACE' : Représentation du VER de béton défini par une grille d'éléments finis [STROEVEN et al., 2004].

1.5.3 Approches Multi-Echelles

Les approches multi-échelles apparaissent depuis plusieurs années tout à fait pertinentes pour modéliser le comportement et la dégradation des matériaux fortement hétérogènes [GRONDIN, 05]. A partir de la microstructure, ces techniques permettent de caractériser le comportement du matériau hétérogène en tant que matériau homogène équivalent. La modélisation multi-échelles et multi-physiques est rendue aujourd'hui possible grâce aux progrès informatiques et au développement d'outil numériques puissants.

Cette approche consiste à représenter l'hétérogénéité du matériau dans des volumes élémentaires représentatifs des différentes échelles d'études (micro-macro). Les propriétés physico-chimiques et mécaniques à une échelle se déterminent à partir de celles de l'échelle inférieure. Le choix d'un volume élémentaire représentatif (VER) du matériau hétérogène repose sur des approximations dans la définition des propriétés géométriques et mécaniques des constituants et du VER.

La validité de prédiction de ces modèles dépend du choix de ce VER. Il doit être suffisamment grand pour comporter un nombre suffisant d'hétérogénéités et donc être représentatif du matériau. Toutefois, il devra être de taille suffisamment petite pour que les champs mécaniques, thermiques et hydriques, qui y sont calculés, soient très peu variables [GRONDIN, 05]. Concernant le choix de la technique d'homogénéisation, et selon [BERNARD et al., 03], il faut utiliser plusieurs types de méthodes suivant le niveau d'homogénéisation.

Enfin, cette approche de grand intérêt pour la compréhension des phénomènes microstructuraux a été utilisée pour simuler les phénomènes de transport [BENTZ, 00b] [GARBOCZI et al., 98][GARBOCZI et al., 96], ainsi que, le comportement Thermo-Hydro-Mécanique des matériaux cimentaires[BERNARD et al., 03][TORRENTI et al., 05][SMILEUR et al., 06][MENOU, 04][GRONDIN, 05]. Cependant, l'inconvénient majeur reste la nécessité d'un temps de calcul important et aussi l'exploitation des techniques d'homogénéisation sur plusieurs niveaux.

1.6 Facteurs influençant la cinétique d'hydratation

Le processus d'hydratation du ciment, qui gouverne les évolutions de la microstructure et les propriétés mécaniques et de durabilité du béton, est un phénomène complexe et de nombreux facteurs peuvent l'influencer. La prédiction du degré d'hydratation et des relations avec les autres caractéristiques se révèle donc importante.

1.6.1 Relations Pâte-Mortier-Béton

Avant d'entamer ces différents facteurs qui influent le processus d'hydratation, il est essentiel de rappeler que, les conditions expérimentales ne permettent pas de mettre en place tous les essais pour un béton. Pour cette raison, il est indispensable de caractériser l'évolution d'un béton avec l'aide d'essais supplémentaires réalisés sur des pâtes de ciment ou des mortiers.

De plus, il n'existe pratiquement pas d'étude sur l'évolution du degré d'hydratation du béton par rapport à une pâte de ciment ou un mortier [MICHAUD, 08]. Un essai de caractérisation du degré d'hydratation s'opère sur un échantillon représentatif de petite

taille. Pour cette raison, le degré d'hydratation des bétons n'est que très rarement mesuré [KADA-BENAMEUR et al., 97].

La majorité des auteurs considère que l'évolution du degré d'hydratation d'un béton est la même que celle d'une pâte de ciment ou d'un mortier, malgré les liaisons qui apparaissent au cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et les granulats, détaillées dans les paragraphes précédents, et leurs influences sur l'évolution des propriétés mécaniques et de durabilité.

Dans ses travaux de recherche [BRESSON, 06] a montré que la présence du sable dans le cas de mortier peut avoir une influence sur l'évolution du degré d'hydratation. Cette différence est particulièrement présente dans les 24 premières heures d'hydratation (cf. figure 1.23). Durant cette période, les grains de sable ont un rôle important sur l'avancement de la réaction d'hydratation. Par la suite, la cinétique d'hydratation est très proche.

Selon [MICHAUD, 08], l'évolution de l'hydratation est la même pour une pâte de ciment, du mortier ou du béton. Cependant, la contraction Le Chatelier qui est une conséquence macroscopique de la formation des hydrates ne peut dépendre que du ciment et du rapport E/C. cette contraction est donc considérée comme proportionnelle à la qualité de pâte présente dans le matériau.

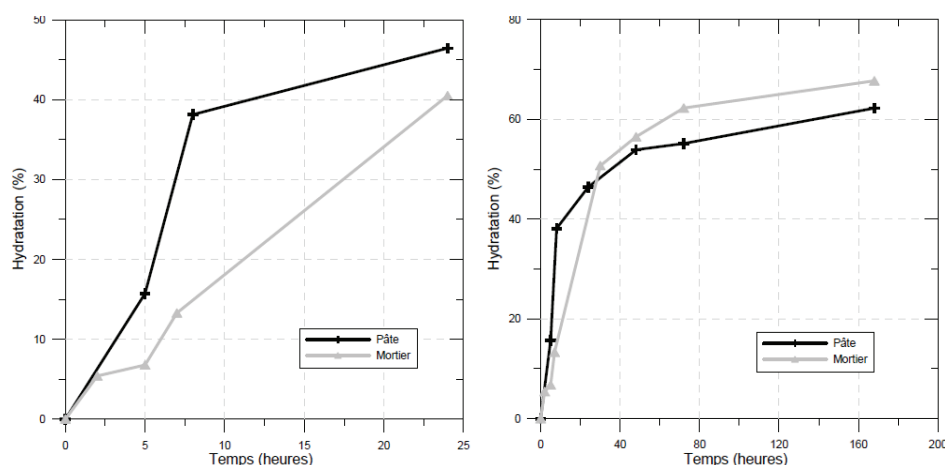


Figure 1.23 – Différences d'évolutions du degré d'hydratation entre un mortier et une pâte de ciment de rapport E/C=0,4 (a) sur 24h et (b) sur 7 jours [BRESSON, 06].

Le problème de représentativité d'un échantillon de béton pour la détermination de l'évolution de certaines propriétés du matériau conduit donc à prendre en compte un certain nombre d'hypothèses, sachant que, la proportion de pâte de ciment est un paramètre important pour appliquer les résultats d'une pâte de ciment (ou d'un mortier) à un béton [MICHAUD, 08]. L'effet des granulats de béton, sur l'évolution de la distribution poreuse entre un mortier et un béton, est présenté dans le chapitre 2.

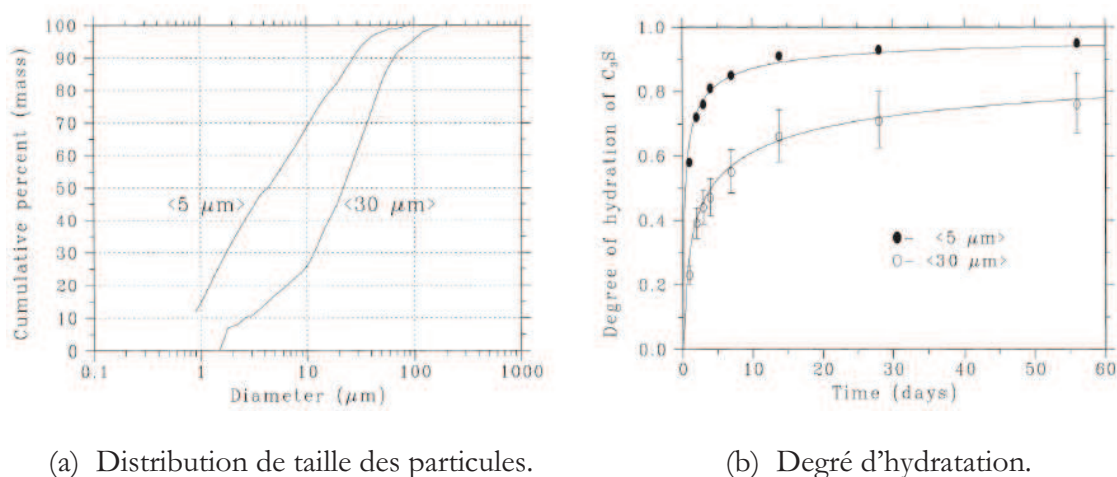
1.6.2 Composition chimique du clinker

La composition chimique du clinker est un facteur qui conditionne l'hydratation du ciment car les différentes phases ne réagissent pas à la même vitesse (cf. figure 1.3 (a)). A titre indicatif, la cinétique d'hydratation de C₂S est 10 fois plus lente que celle de C₃S (cf. Hydratation des silicates). Par conséquent, un ciment sera d'autant plus réactif qu'il se

compose d'avantage de C₃S. D'autre part, et malgré la présence du gypse, l'hydratation de C₃A reste rapide et très exothermique. Concernant l'influence du gypse, il en existe une quantité optimale pour, qu'à la fin de la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate, il ne reste quasiment plus de C₃A anhydre. Ceci est bénéfique pour la durabilité du béton, puisque le C₃A représente un effet vis-à-vis des attaques sulfatique [NGUYEN, 09].

1.6.3 Finesse du ciment

[BENTZ et al., 98b] ont fait des expériences montrant la relation entre la distribution des tailles des particules du ciment et la cinétique des réactions d'hydratation. Ils ont trouvé qu'à quantité d'eau égale, plus la distribution des tailles de grains est fine et homogène, plus l'hydratation est rapide, et plus la chaleur d'hydratation dégagée est importante. La figure 1.24 illustre cet écart du degré d'hydratation pour deux ciments de finesse différente. Cependant, l'influence de la finesse sera moins marquée si le rapport E/C est faible.



(a) Distribution de taille des particules.

(b) Degré d'hydratation.

Figure 1.24 – Influence de la finesse du ciment sur l'hydratation à 20°C pour un E/C=0,50 [BENTZ et al., 98b].

1.6.4 Influence de la température

La température est un facteur important qui peut affecter l'hydratation sur plusieurs aspects [NGUYEN, 09]. D'une part, en ce qui concerne la cinétique, compte tenu du caractère thermoactivé de l'hydratation, la température peut accélérer ou retarder les réactions entre l'eau et le ciment. A une température basse, les réactions peuvent même s'arrêter si la température descend à moins de -10 °C et, dans ce cas là, il est nécessaire d'utiliser des adjuvants accélérateur de prise ou de chauffer l'eau de gâchage pour que la prise soit initiée. A l'inverse, l'augmentation de la température peut accélérer la vitesse d'hydratation du ciment au jeune âge.

D'autre part, la nature chimique, la stabilité des hydrates, ainsi que la microstructure de la pâte, sont fortement modifiées par la température. L'hydratation à température élevée peut conduire à une précipitation compacte et violente d'hydrates,

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

1.6.5 Rapport E/C

Du point de vue de la chimie des matériaux cimentaires, l'eau de gâchage joue un rôle essentiel pour le processus d'hydratation : elle fournit un milieu à la fois de dissolution et de dispersion des grains de clinker et surtout une source pour les réactions chimiques. L'influence du rapport E/C initial sur le processus d'hydratation est donc capitale. Il est bien connu que le degré d'hydratation à une échéance donnée est d'autant plus important que le rapport E/C est élevé. Cependant, certains auteurs ont signalé une tendance inverse : la vitesse initiale de l'hydratation est plus rapide à faible E/C [BENTZ, 05] [GARRAULT et al., 05].

Ce phénomène est expliqué par le fait, qu'à faible rapport E/C, la concentration en ions Ca^{+2} au sein de la phase liquide va plus rapidement atteindre une valeur critique permettant la saturation de la solution interstitielle et la précipitation des hydrates. Du surcroît, plus le rapport initial E/C est petit, plus le dégagement de chaleur au sein du matériau au jeune âge est violent, d'une part, puisque les réactions chimiques ont un avancement plus élevé et, d'autre part, car il est bien connu que l'eau a une capacité thermique plus faible que les autres constituants des matériaux cimentaires. Compte tenu que l'hydratation présente un caractère fortement exothermique, cette augmentation de température au jeune âge a un effet accélérateur.

Le rapport E/C semble être un paramètre très influant sur la valeur finale prise par le degré d'hydratation. Plusieurs chercheurs ont proposé des formules pour calculer le degré d'hydratation final en se basant uniquement sur le E/C initial. Citons les travaux de [POWERS et al., 48] et [TAYLOR, 97]. A partir du modèle de Powers, [HANSEN, 86] a proposé une valeur minimale de E/C=0,42 pour une hydratation complète du ciment Portland ordinaire. Cette valeur théorique, qui représente une limite stœchiométrie de l'hydratation, est basée sur la prise en compte de la quantité d'eau nécessaire pour les réactions d'hydratation (eau chimiquement liée) et celle servant au remplissage de la porosité des hydrates, notamment des C-S-H (eau physiquement liée).

Le rapport E/C exerce aussi une influence sur la taille des hydrates [BAROGHEL-BOUNY, 94]. A titre d'exemple, la taille moyenne des cristaux de portlandite, mesurée par microscopie électronique à balayage, augmente en fonction du temps d'hydratation et du rapport E/C des pâtes de ciment (cf. tableau 1.4).

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

Tableau 1.4 – Taille moyenne des cristaux de portlandite en fonction de l'âge et du rapport E/C, pâtes de ciment CEM I du Teil [CHAUSSADENT et al., 01].

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

1.6.6 Humidité relative interne

Lors de l'hydratation, l'eau de gâchage est continûment consommée par les réactions d'hydratation. On parle de phénomène d'auto-dessiccation [NGUYEN, 09]. La diminution de cette eau libre freine le processus de dissolution-précipitation. [JENSEN et al., 99] ont étudié séparément l'hydratation des phases du clinker pour différentes valeurs d'humidité relative. Les auteurs ont observé que les minéraux étaient influencés de façon différente par l'humidité relative : l'hydratation de C₂S est plus sensible à une basse humidité relative que celle de C₃S qui est à son tour plus sensible que celle de C₃A. Les humidités relatives limites correspondant à l'arrêt de l'hydratation de C₂S, C₃S et C₃A sont respectivement de 90, 85 et 60%. Pour une pâte de ciment, en dessous d'une humidité relative interne de 70%, l'hydratation du ciment est complètement stoppé [ADAM et al., 06].

1.6.7 Conditions de cure

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à étudier l'influence de l'humidité relative extérieure sur l'hydratation. [BENTZ et al., 97b] [SNYDER et al., 04] ont effectué des expériences pour comparer la cinétique d'hydratation des bétons (CEM V, E/C=0,3 et 0,4) pour différentes conditions de cure : dans un environnement saturé (cure humide), en conditions endogènes et en exposant le matériau à une humidité relative de 90%. Dans tous les cas, il a été observé que les éprouvettes hydratées en conditions endogènes donnaient un degré d'hydratation plus faible que celles ayant subi une cure humide. Ceci s'explique par un apport d'eau de l'extérieur pendant la cure. Cet effet devient d'autant plus évident dans le cas d'un rapport E/C<0,4. Pour les éprouvettes exposées à HR=90% (après une courte cure humide à HR=100), l'hydratation est drastiquement ralentie une fois que toute l'eau libre est consommée et/ou évaporée.

1.7 Conclusion

Ce chapitre est une synthèse et un état de l'art sur les propriétés physico-chimiques et microstructurales des matériaux cimentaires. Selon leur composition, Les ciments, à l'état anhydres, sont classés en différents types. L'analyse des réactions d'hydratation du clinker a permis de comprendre le mécanisme chimique. Les différentes étapes de la cinétique d'hydratation du ciment portland ordinaire ont été détaillées et les hydrates qui leur sont associés ont été présentés.

L'attention a été portée aussi sur l'auréole de transition présente dans le cas des mortiers et bétons. La formation de cette auréole a été expliquée par l'arrangement plus

lâche des grains de ciment anhydre, à proximité des granulats, dû à effet de paroi et du micro-ressuage. Nous avons vu que la qualité de cette zone, qui gouverne plusieurs paramètres mécanique et de durabilité, dépend fortement du rapport E/C et de la nature des granulats. De surcroît, la présence d'ajouts minéraux permet de réduire la porosité et l'épaisseur de cette zone.

Nous avons par la suite analysé quelques approches existantes dans la littérature simulant l'hydratation d'une pâte de ciment et du béton. Un modèle parfait n'existe pas, chacun a ses spécificités, ses avantages et ses inconvénients. Cela n'est pas étonnant vu que chaque modèle est développé en fonction d'un objet d'utilisation bien spécifique. La simulation numérique est un outil précieux qui permet un gain de temps conséquent mais aussi une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Finalement, une analyse des facteurs influençant le processus d'hydratation, a permis de comprendre l'effet de la composition chimique et la finesse du ciment à l'état anhydre, ainsi que, le rôle fondamental joué par la teneur en eau libre et la température sur la cinétique d'hydratation et la microstructure de la pâte de ciment hydratée. Dans le chapitre suivant nous allons-nous intéresser à la structure poreuse des matériaux cimentaires, notamment à la porosité capillaire où la plupart des phénomènes de transport se produit.

Chapitre 2

Conséquences Physiques de l'Hydratation : Création d'un Milieu Poreux

2.1 Introduction

Au cours de l'hydratation, la pâte de ciment dans un béton, qui est un mélange de ciment et de l'eau, se structure pour former une matrice solide. Cette notion de matrice solide apparaît dès que se forment dans le matériau des ponts d'hydrates entre les grains de ciment. Par conséquent, le béton peut être décomposé en deux milieux. Une matrice solide intégrant les produits de l'hydratation (ciment hydraté et eau liée), les grains de ciment anhydres et les granulats, et un réseau poreux constitué de pores de différentes tailles (du nanomètre au millimètre), remplis totalement ou partiellement d'eau sous différentes formes (libre, adsorbée, dans les C-S-H) et d'un volume gazeux (si le réseau poreux est non saturé en eau).

Dans ce chapitre deux parties sont abordées. Tout d'abord, nous présentons une description des différentes phases de développement de la matrice solide. Dans un second temps, nous allons nous intéresser à la structure poreuse, notamment à la porosité capillaire, qui influe fortement les propriétés de transfert, donc la durabilité du béton.

2.2 Formation de la matrice solide

Au-delà des aspects purement chimiques, présentés dans le chapitre 1, l'hydratation engendre une modification importante de la matrice cimentaire. Au niveau macroscopique, le matériau se rigidifie progressivement pour donner naissance à des propriétés mécaniques. Au niveau microscopique, le mélange d'eau et de ciment se transforme en une microstructure extrêmement complexe, constitués de gels d'hydrates (C-S-H), enveloppant des éléments

crystallisés comme la portlandite. Le système passe d'un état de suspension de particules solides à celui d'un matériau rigide et poreux.

Nous allons présenter dans la section suivante l'évolution de la microstructure des matériaux cimentaires au cours du processus d'hydratation, sous conditions endogènes, qui peut être divisée en quatre phases selon [NGUYEN, 09]:

2.2.1 Suspension

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

2.2.2 La coagulation

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

2.2.3 La Prise

Pendant cette phase, la formation des hydrates, la croissance et l'interpénétration des C-S-H se traduisent par le phénomène de la prise qui transforme la pâte de ciment de l'état coagulé en un corps mécaniquement solide et cohérent. Ainsi, la formation d'ettringite se continue, un pont interparticulaire distant de 1 à $2 \mu\text{m}$ est construit progressivement, constituant ainsi un réseau 3D. La position des particules de ciment dans le système ciment-eau est alors établie. La prise s'accompagne aussi d'un changement soudain de la conductivité électrique et acoustique, ainsi que de la rhéologie de la pâte.

La cinétique d'hydratation, durant cette phase, est gouvernée par le processus de nucléation-germination [BAROGHEL-BOUNY, 94] qui peut être décrite par la théorie de la percolation [ACKER, 88] de la manière suivante : tout d'abord, les produits d'hydratation se développent autour des grains de ciment isolés pour établir des contacts mécaniques aléatoires entre les grains et former des amas d'hydrates (cf. figure 2.1). Un seuil de percolation peut être défini comme l'apparition du premier chemin continu de grains mécaniquement liés au travers du volume considéré. C'est le moment du début de prise qui correspond à un degré d'hydratation critique.

Le seuil de percolation entre phases solides est influencé par le rapport E/C, puisque, pour un rapport E/C plus élevé, les grains anhydres vont être initialement plus dispersés et il faudra atteindre un degré d'hydratation plus important avant d'obtenir la création d'un chemin de percolation entre les phases solides. [BERNARD et al., 03] montrent que pour des rapports E/C inférieurs à $0,318$, les grains anhydres seuls suffisent à l'apparition d'un chemin de percolation, le seuil de percolation étant alors égal à zéro. Au-delà de ce rapport E/C

critique, ils montrent que le seuil de percolation augmente linéairement avec le rapport E/C. Ce seuil de percolation sera également influencé par la teneur en granulats, puisque leur introduction dans la pâte de ciment conduit à une augmentation de la proportion de phases solides et donc à une diminution du seuil de percolation entre phases solides.

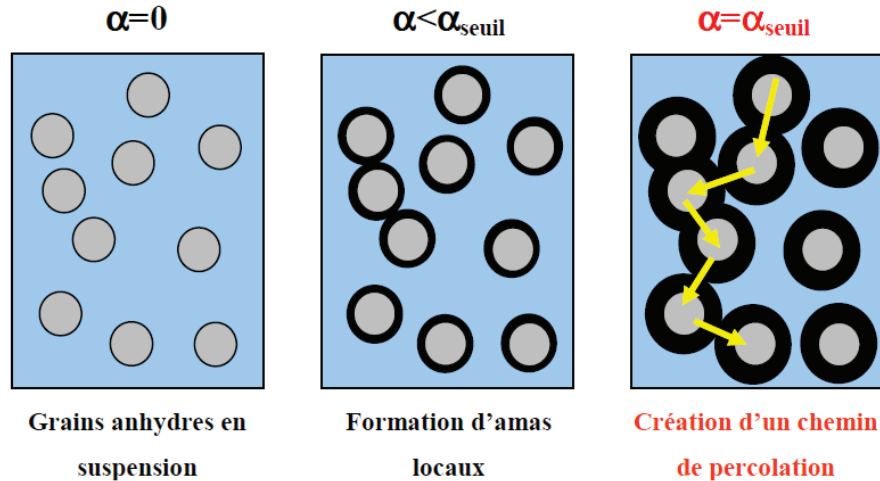


Figure 2.1 – Illustration de la création d'un chemin de percolation entre phases solides.

Dans le cas d'une pâte de ciment ordinaire, la prise a lieu généralement entre 2 et 6 heures après le gâchage, bien que la température et l'utilisation des adjuvants puissent accélérer ou retarder le phénomène. La détermination expérimentale du temps de la prise peut être faite par un essai à l'aiguille de Vicat ou par d'autres méthodes électroniques, acoustiques ou rhéologiques [BOIVIN, 99].

2.2.4 Durcissement

Pendant cette étape, la cinétique d'hydratation est gouvernée par la diffusion de l'eau à travers les couches d'hydrates [BAROGHEL-BOUNY, 94]. Elle correspond à la période de remplissage par des hydrates des volumes résiduels après prise. La matrice cimentaire devient alors de plus en plus rigide.

Sur le plan structurel, la portlandite et les C-S-H externes sont intensivement formés, dirigés vers des espaces vides et gorgés d'eau, conduisant à un réseau 3D de plus en plus dense. Les produits de réaction se développent en taille et en masse, mais de nouveaux hydrates continuent de se former et à se déposer dans les espaces vides, initialement occupés par les aiguilles d'ettringite. La base du squelette est ainsi constituée entre 7 et 28 jours.

2.3 Le réseau poreux

Comme il a été indiqué dans la partie précédente, au fur et à mesure que l'hydratation progresse, les hydrates remplissent progressivement l'espace initialement rempli d'eau.

Cependant, la quantité d'hydrates formés est souvent insuffisante pour remplir entièrement cet espace. Ce volume résiduel non rempli par les hydrates est considéré comme étant celui des pores capillaires. Les hydrates résultant des réactions d'hydratation contiennent eux-mêmes des vides, malgré leur densité élevée, que l'on appelle pores des hydrates (i.e. porosité nanométrique). De ce fait, une pâte de ciment est obligatoirement poreuse.

Dans la partie suivante du présent chapitre nous étudierons cette structure poreuse pour le cas des pâtes de ciment durcies, des mortiers et des bétons. Nous commencerons, par la description des différentes familles de pores, puis, nous décrivons la répartition et le mode de présence de l'eau dans la porosité et la microstructure de la pâte de ciment hydratée et du béton. Ensuite, les méthodes les plus utilisées pour l'investigation de la microstructure poreuse sont présentées. Et nous terminerons par la présentation des paramètres principaux qui influent cette structure porale.

2.3.1 Distribution de la taille des pores

Les matériaux cimentaires sont des milieux poreux dans lequel la formation des hydrates et la constitution de la microstructure dépendent fortement du degré d'avancement de l'hydratation et du rapport E/C initial. Ce milieu poreux regroupe des pores dont la taille varie de quelques Å (les nanopores) jusqu'à quelques mm (des vides d'air entrappés et des vides de l'air entraîné). La figure 2.2 montre que la frontière entre les différentes classes de pores est délicate, notamment entre les pores capillaires et les pores de gel. Le classement est parfois un choix arbitraire, vu qu'il y a une continuité de la distribution de la taille des pores [VU, 09].

Selon [VERBECK et al., 68], la microstructure poreuse d'une pâte de ciment hydratée peut être caractérisé par deux grandes familles de pores (cf. figure 2.3) : la porosité intrinsèque des hydrates (nanomètre) et la porosité capillaire (espace résiduels entre les grains de ciment non comblés par les hydrates).

a) Porosité nanométrique

La première porosité, dite porosité nanométrique, est due à la porosité intrinsèque de certains hydrates et en particulier les C-S-H qui ont une structure lamellaire, mise en évidence par des observations au Microscope Electronique à Transmission et illustrée dans le modèle de R. Feldman et P. Sereda (cf. figure 1.8). La porosité nanométrique comprend aussi bien l'espace inter feuillet des C-S-H que les vides créés par l'empilement parfois irrégulier des lamelles de C-S-H. L'ordre de grandeur de ces pores est de 0,1 à 10 nm. A cette échelle, les effets surfaciques tels la pression capillaire ou l'absorption dans les pores sont prépondérants devant les phénomènes de transport tels que le transport diffusif. Powers a évalué à 28% la porosité comprise au sein du gel de C-S-H [POWERS, 60].

b) Porosité capillaire

La porosité capillaire a une taille de pores comprise entre 0,1 et 10 μm . Cette porosité représente la partie du volume brut qui n'a pas été complètement remplie par les produits d'hydratation (espace résiduel entre des grains de ciment). Ce volume des pores capillaires dépend fortement du rapport E/C, puisque plus ce rapport est élevé, plus les grains de ciment sont initialement écartés et l'espace à combler par les hydrates est important. La

plupart des phénomènes de transport se produit au sein de cette porosité, ou que l'échange d'espèces par diffusion avec l'environnement extérieur se fait. Cette porosité peut être partiellement ou totalement connectée.

c) Les bulles d'air

Pour la description de l'espace poral du béton, il convient d'ajouter les pores vides qui sont dus aux inclusions d'air occlus créées pendant le malaxage ou l'air entraîné par les adjuvants (entraîneur d'air). Ils sont détectables par microscopie optique, et parfois à l'œil nu. Les pores vides ont une dimension moyenne de 100 μm mais pouvant être plus larges (jusqu'à quelques mm). En principe, les pores vides sont peu importants au regard des transferts hydriques, puisqu'ils ne peuvent pas se saturer d'eau. Cependant, en combinaison avec les fissures, ils peuvent tout de même rendre le matériau plus vulnérable aux attaques chimiques de l'environnement et à la diffusion des gaz (comme le CO_2 notamment). Enfin, il est à noter qu'il n'y a aucune différence morphologique décelable entre bulles d'air occlus ou d'air entraîné.

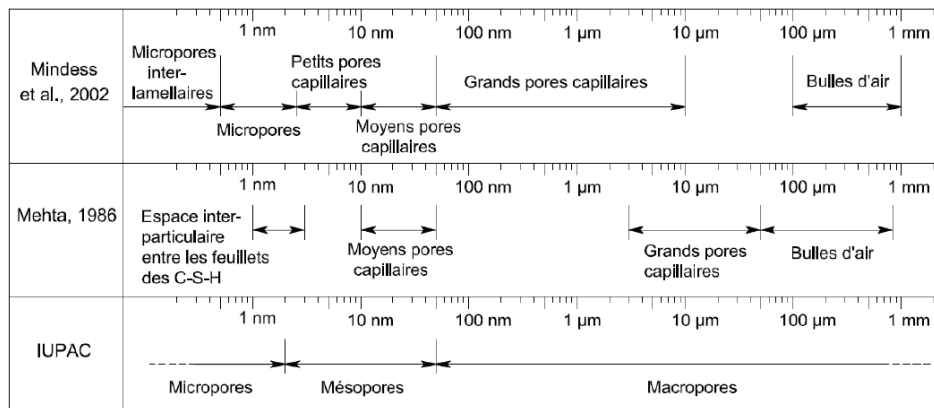


Figure 2.2 – Classification des pores selon différents auteurs, tirée de [VU, 09].

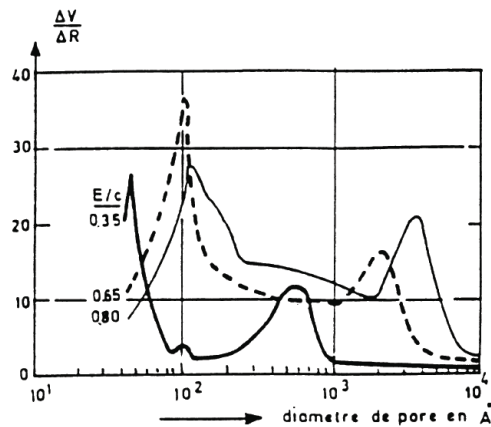


Figure 2.3 – Distribution de la taille des pores de pâtes de ciment à divers E/C [VERBECK et al., 68].

2.3.2 L'eau dans la pâte de ciment hydratée et le béton

Outre les hydrates formés lors de l'hydratation, l'eau est un élément essentiel dans la pâte de ciment et le béton. Il intervient à toutes les étapes de la vie du matériau par ses propriétés physico-chimiques. L'eau, introduite dans le béton lors de sa fabrication, va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction d'hydratation.

Une fois la prise et le durcissement achevés, l'eau de gâchage résiduelle devient un constituant à part entière de la microstructure du béton, jouant ainsi un rôle essentiel dans le comportement du matériau durci, avec effets sur le plan mécanique mais aussi sur celui de la durabilité (mouvements ioniques, cycles gel-dégel...).

Il est donc intéressant de décrire de manière plus fine la répartition et le mode de présence de l'eau dans la porosité et la microstructure de la pâte de ciment. L'eau est généralement classifiée selon la nature de sa liaison avec la pâte de ciment hydratée. Les différentes classes sont dans l'ordre croissant de liaison [DE SA, 07] :

L'eau libre et capillaire : elle n'est pas soumise aux forces d'attraction des surfaces solides. Elle se trouve principalement dans les pores capillaires de dimension supérieure à 10 μm (gros pores et fissures). Cette eau est la première à s'évacuer ou à s'évaporer (entre 30 et 120°C) lors d'un séchage ou d'un chauffage.

L'eau adsorbée : elle est adsorbée sur les surfaces solides.

Physiquement : les forces d'attraction sont de type van derWaals. La structure de l'eau adsorbée et de la surface adsorbante n'est pas affectée par cette adsorption.

Chimiquement : des électrons sont mis en commun entre l'eau et la surface solide. Ainsi, la structure de la molécule d'eau est modifiée (dissociation par rupture de la liaison covalente O-H).

L'eau chimiquement combinée : elle a réagi chimiquement avec le ciment pour former un nouveau produit, comme le C-S-H ou l'ettringite.

L'eau présente dans les C-S-H et l'eau présente dans les zones d'adsorption empêchée jouent un rôle majeur dans le comportement différé du béton. Les caractéristiques de ces eaux jouant un rôle essentiel sont les suivantes :

Eau dans les C-S-H : A partir de multiples méthodes expérimentales, [REGOURD, 82] a pu identifier dans la structure des C-S-H, la présence de l'eau sous trois formes, classées ici par ordre décroissant d'énergie de liaison avec le solide (voir Figure 2.4) :

- *L'eau hydroxyle (groupement OH)* : elle est liée aux atomes de silicium et de calcium à la surface des feuilletts.
- *L'eau interfoliaire (ou interfeuillet)* : elle est liée aux feuilletts par des groupements hydroxyles. Elle intervient dans la cohésion intrinsèque de la lamelle.
- *L'eau interlamellaire* : elle est soit fixée à la surface des lamelles par un hydroxyle, soit liée à d'autres molécules d'eau.

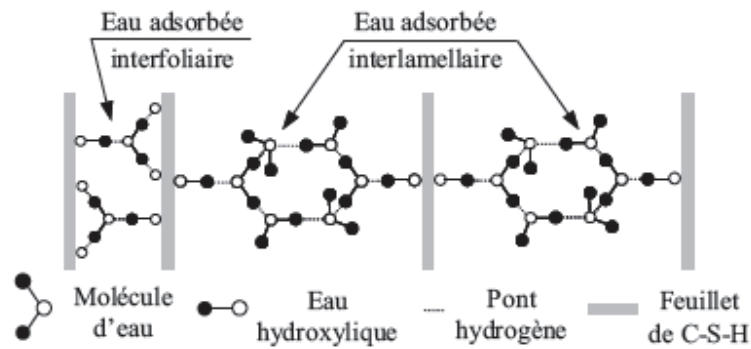


Figure 2.4 – Etat de l'eau dans les C-S-H [REGOURD, 82].

Eau dans les zones d'adsorption empêchée : L'adsorption libre ne peut avoir lieu lorsque les surfaces adsorbantes sont trop proches. On est alors en zone dite d'adsorption empêchée (voir Figure 2.5). Dans ces zones, l'eau fortement adsorbée, est sous pression, dite de disjonction, de l'ordre de 130 MPa [BAZANT, 72]. Cette pression s'oppose aux forces d'attraction, qui existent entre les particules de C-S-H et qui maintiennent la structure du squelette. Cette pression semble être à l'origine également du retrait de dessiccation et sa relaxation dans le temps semble être responsable de l'aspect vieillissant à long terme du fluage.

Cette eau est ainsi un élément structurel à part entière du matériau, capable de transmettre localement les contraintes.

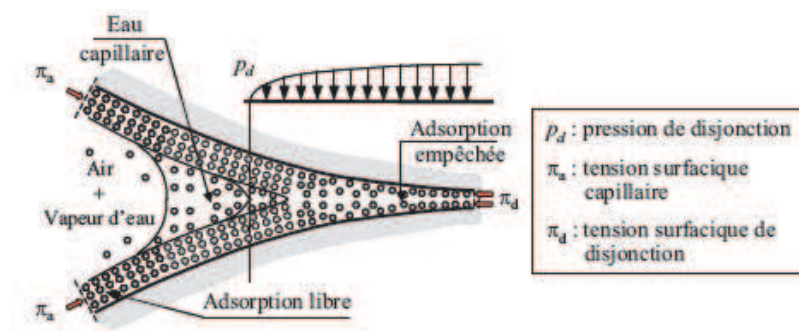


Figure 2.5 – Description idéalisée de l'eau dans les zones d'adsorption empêchée et de la transition avec les pores capillaires [BAZANT, 72].

2.3.3 Méthodes d'investigation de la structure poreuse

La structure poreuse de la pâte de ciment hydratée et du béton durcis peut être caractérisée par deux paramètres accessibles à la mesure. Il s'agit de la porosité (porosité volumique totale, rayon de pore et la distribution de la taille des pores) et de la surface spécifique. La caractérisation de ces paramètres peut s'effectuer par différentes techniques expérimentales (Tableau 2.1), complémentaires entre elles (Figure 2.6). En effet, une technique à elle seule n'est pas en mesure de fournir une indication précise sur toute la gamme de tailles de pores très étendue.

Dans cette partie nous exposons, les outils expérimentaux les plus utilisés, ainsi que, quelques modèles associées, pour caractériser les différentes catégories de pores. Allant de quelques angströms pour la porosité interne des hydrates détectés par adsorption à plusieurs dizaines de microns pour les pores isolés et les gros pores détectés par les techniques d'analyse d'images. Puis, nous présentons quelques problèmes liées au pré-conditionnement des échantillons.

a) Porosité accessible à l'eau par pesée hydrostatique

La première méthode pour étudier la porosité totale du matériau, sans possibilité de déterminer les classes des pores selon leur diamètre, est la technique de la « *porosité à l'eau par pesée hydrostatique* ». Cette technique simple et pratique permet de déterminer le volume de la porosité accessible à l'eau, donc la porosité capillaire, pour une large variété de matériau. Le mode opératoire suivi pour mesurer la masse volumique apparente et la porosité accessible à l'eau est plus précisément décrit dans le compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 98].

La technique consiste en la réalisation d'une série de pesées du matériau saturé d'eau, à sec et par pesée hydrostatique. La masse du corps d'épreuve est imbibée d'eau sous vide (24 heures) puis sous pression atmosphérique (24 heures), la masse de l'échantillon immergé M_{eau} (kg) est alors obtenue à l'aide d'une balance hydrostatique ensuite, sa masse dans l'air libre M_{air} (kg) lorsqu'il est encore imprégné. L'échantillon est ensuite séché en étuve à 105°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) jusqu'à masse constante, M_{sec} (kg), discriminée par le critère pour deux pesées successives d'une journée : $\Delta M/M < 0,5\%$. Ces pesées hydrostatiques ($\pm 0,01\text{g}$) permettent de calculer la masse volumique apparente ρ_d durcie sèche du matériau ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) :

$$\rho_d = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times \rho_{\text{eau}} \quad (2.1)$$

La porosité accessible à l'eau, \emptyset_{eau} , exprimée en pourcentage en volume, est donnée par l'équation :

$$\emptyset_{\text{eau}} = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times 100 \quad (2.2)$$

La porosité accessible à l'eau est considérée comme une mesure de base à préconiser systématiquement pour toute caractérisation microstructurale ou toute étude de durabilité

[ARLIGUIE et al., 07]. Toutefois, la porosité accessible à l'eau est un paramètre global, donc pas suffisant dans la plupart des cas et pas toujours suffisamment discriminant. Il est donc souvent utile de compléter la description du réseau poreux par d'autres caractéristiques microstructurales tel que la distribution porale.

Tableau 2.1 – Principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux [BAROGHEL-BOUNY et al., 02].

Catégorie	Technique
Analyse d'images	<ul style="list-style-type: none"> • Microscopie Optique (visible, U.V,etc.) • Microscopie électrique à balayage (MEB)
Diffraction	<ul style="list-style-type: none"> • Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) • Diffusion des neutrons aux petits angles (SANS)
Dynamique des fluides	<ul style="list-style-type: none"> • Perméamétrie (exemple : à air, « méthode de BLAINE »)
Hydrostatique	<ul style="list-style-type: none"> • Porosité accessible à l'eau par pesée hydrostatique • Intrusion de Mercure • Pycnométrie aux gaz (hélium) et aux liquides
Calorimétrie	<ul style="list-style-type: none"> • Thermoporométrie • Microcalorimétrie d'adsorption
Adsorption/Condensation	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption de gaz ou de vapeur (N₂, H₂O, He, Ar, Kr, etc.)

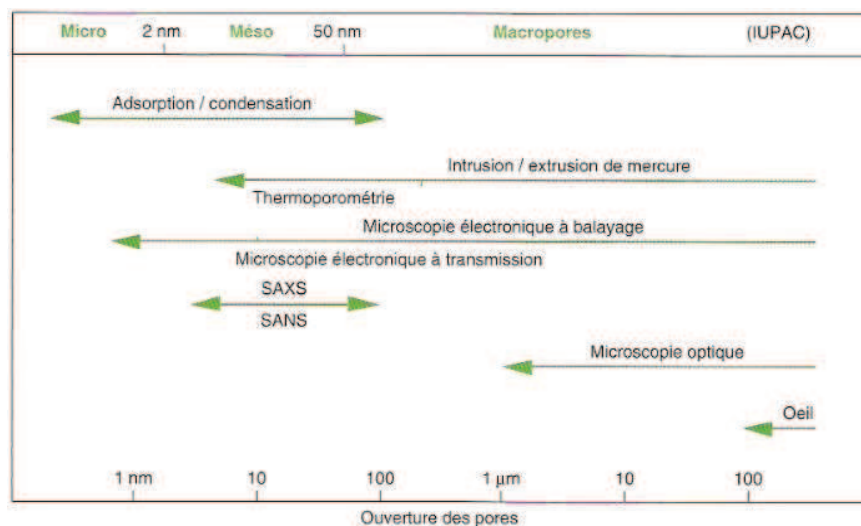


Figure 2.6 – Domaine d'utilisation des principales techniques de caractérisation texturale des matériaux poreux [BAROGHEL-BOUNY et al., 02].

b) Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure constitue l'un des principaux outils d'investigation de la structure mésoporeuse et macroporeuse des pâtes de ciment, mortiers et bétons. Cette technique de laboratoire simple et rapide permet de quantifier notamment la porosité volumique totale (en pourcentage), le rayon moyen et la distribution des tailles de pores des matériaux (poudres et solide) dont les pores ouverts, ou les espaces intergranulaires, sont compris dans le domaine de mesure de l'appareil allant généralement de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. La masse volumique apparente est également déterminée.

L'essai de mesure pratiquée sur des échantillons de quelques cm³ de béton, mortier ou pâte de ciment durcie, consiste à mettre le matériau à étudier sous vide en présence de mercure. On applique une pression de mercure P_{Hg} que l'on augmente de façon incrémentale. On mesure alors le volume cumulé de mercure (égal au volume poreux V_p) entrant dans les pores (de plus en plus fins) à chaque incrément et on en tire la relation : $V_p = V_p(P_{Hg})$. Les pas d'injection et le volume introduit constituent ainsi les données premières pour le calcul de la distribution de la taille des pores. A noter que cette méthode permet une reproductibilité assez bonne des résultats.

Cependant, les données brutes obtenues doivent être conjuguées à un modèle approprié afin d'obtenir la distribution porale. Le modèle usuel est celui d'un système de pores cylindriques où chacun d'entre eux est entièrement et équitablement accessible par la surface extérieure de l'échantillon, et par conséquent au mercure environnant. L'utilisation alors de l'équation de WASHBURN permet d'avoir le diamètre des pores cylindriques intrus (r_p) à chaque pas de pression (P_{Hg}) :

$$r_p = -\frac{2 \cdot \sigma_{Hg} \cdot \cos\theta}{P_{Hg}} \quad (2.3)$$

Avec θ : angle de contact entre la surface solide et le mercure,

σ_{Hg} : tension superficielle de mercure.

On obtient donc, au total, la courbe d'intrusion de mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit (i.e. le volume poreux) en fonction du rayon des pores directement accessible $V_p = V_p(r_p)$. On obtient aussi, par différentiation, la distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores ($\Delta V_p / \Delta r_p = f(r_p)$) plus communément appelée distribution des tailles de pores (PSD), qui met en évidence les modes poreux caractéristiques de la microstructure du matériau testé.

Malgré les avantages cités ci-dessus, l'injection de mercure présente quelques inconvénients qui sont notamment liés au modèle d'analyse et la procédure de préparation. Par ailleurs, une hypothèse principale du modèle est la forme cylindrique des pores. Or dans le matériau cimentaire hydraté, les pores sont rarement cylindriques et ils présentent pour la plupart des convolutions [DIAMOND et al., 95].

Le modèle repose aussi sur l'hypothèse de l'accessibilité équitable et équivalente de tous les pores de l'extérieur. Cette condition n'est cependant pas toujours vérifiée dans le cas des matériaux cimentaires à cause notamment de l'effet « bouteille d'encre » [HAOUAS, 07].

Selon [DAIAN et al., 95], et comme nous pouvons le voir sur la figure 2.7, pour pénétrer dans un gros pore de diamètre R , le mercure doit d'abord traverser un pore de diamètre r plus petit, l'intrusion n'aura lieu que lorsque la pression aura atteint la valeur $P(r)$ prévue par la loi de Laplace pour le pore le plus petit et les deux pores seront alors envahis simultanément et non pas séquentiellement. Le volume pénétré dans les deux pores sera donc intégralement affecté à la seule classe de pore r . Cet effet est à l'origine d'un biais systématique en porosimétrie au mercure : les classes de pores les plus gros voient leurs volumes sous-estimés alors, qu'au contraire, on surestime les volumes des classes les plus fines. Dans ce sens, on peut considérer que la porosimétrie au mercure n'est en fait qu'une méthode de détermination de la distribution des diamètres d'entrée de pores.

En plus de cet effet « bouteille d'encre », il faut savoir que la plupart des pores n'ont pas d'interfaces directe avec l'extérieur ce qui ne les rend accessibles que par les chemins interconnectés à l'intérieur. Nous noterons aussi l'incapacité de la méthode à détecter les pores isolés comme les bulles d'air de même que la nanoporosité du gel ($d < 2 \text{ nm}$) et la mésoporosité ($d > 0,2 \mu\text{m}$) [DIAMOND, 00]. Cette limitation est en rapport avec la pression maximale que peut fournir l'appareil de mesure. En effet, c'est cette pression qui détermine le rayon minimal de pore exploitable par la méthode.

Finalement, malgré les défauts et les limitations de l'injection de mercure, la méthode reste l'une des meilleures dans la mesure où elle permet l'obtention d'une gamme assez étendue de tailles de pores et l'en fournir des informations quantitatives susceptibles d'être utilisées pour le calcul des propriétés de transfert.

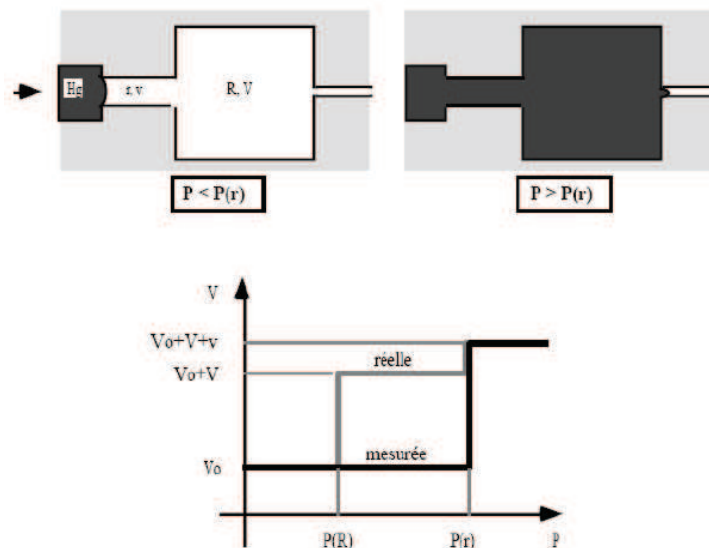


Figure 2.7 – Effet de bouteille d'encre, distribution réelle et mesurée [DAIAN et al., 95].

c) Sorption de vapeur ou de gaz

La méthode de sorption (adsorption/désorption) de gaz ou de vapeur est une des méthodes les plus populaires pour caractériser la microstructure des matériaux cimentaires. Basée sur le phénomène d'adsorption de gaz ou de vapeur à la surface du solide, cette méthode permet de déterminer par l'analyse des courbes d'isothermes de sorption plusieurs paramètres de la microstructure tels que la distribution en taille des pores par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), le volume total des pores et la surface spécifique par la méthode de Brunauer- Emmett-Teller (BET). Pour les matériaux cimentaires elle ne s'applique qu'aux pores dont la taille est comprise entre 1 et 60 nm [ALIGIZAKI, 06].

La méthode BJH permet de calculer la distribution des tailles de pores du matériau. Le calcul est basé sur certaines hypothèses simplificatrices. Le réseau poreux de ces matériaux est supposé être un réseau de pores capillaires cylindriques tous également accessibles. Pour le cas de sorption de la vapeur d'eau, le rayon de la partie du pore occupée par cette vapeur condensée, r_k , est donné par l'équation de Kelvin-Laplace (Equation 2.4) en supposant que l'angle de contact de l'eau avec la paroi du pore est nul :

$$r_k = - \frac{2\gamma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot \ln(HR)} \quad (2.4)$$

Avec γ la tension superficielle de l'eau, M la masse molaire de l'eau, R la constante des gaz parfaits, T la température et ρ la masse volumique de l'eau.

Par ailleurs, l'épaisseur des couches d'eau adsorbées sur les surfaces solides, (δ), variant en fonction de l'humidité relative imposée, cela engendre une sous-estimation du diamètre des pores, car la perte de poids mesurée entre deux paliers d'humidité successifs correspond pour une part à l'eau capillaire vidée et à la diminution de l'épaisseur du film d'eau adsorbé dans les pores déjà vidés de cette eau capillaire (voir la figure 2.8). A titre indicatif, selon [ROUGELOT, 08], l'épaisseur statique du film adsorbé (δ) est de 2 nm à 95% d'HR, 0,8 nm à 50 % et 0,4 nm à 10%. [BAGHOGEL-BOUNY, 07] propose la formule (2.5) pour calculer l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée en fonction d'une HR donnée.

$$\delta(HR) = \frac{V_{\text{ads}}(HR)}{S_p^{\text{BET}}} \quad (2.5)$$

Où V_{ads} est le volume d'eau adsorbée déterminé à partir de l'isotherme de sorption à une HR donnée, S_p^{BET} est la surface spécifique mesurée par l'adsorption d'azote suivant la méthode de BET.

L'égalité d'accessibilité d'une famille de pore de rayon r_p prise comme hypothèse se doit aussi d'être commentée. Elle implique qu'à une humidité donnée, l'ensemble des pores de rayon supérieur à r_p calculé sont effectivement vides d'eau. Cependant à cause de la structure même du réseau poreux dans les matériaux cimentaires, certains pores de rayon supérieur à r_p peuvent être rendus « inaccessibles » par la présence de pores plus fins, limitant ou empêchant leur vidange. Cet effet aura également tendance à faire apparaître la porosité plus fine qu'elle ne l'est en réalité, et influera sur l'hystérésis entre désorption et adsorption. Des modèles de prise en compte de ce problème des pores « en bouteille d'encre » ont été proposés par [ESPINOSA et al., 06].

La détermination de la surface spécifique par la méthode BET repose sur les mesures d'adsorption physique de la vapeur d'eau ou d'un gaz inerte. Cette méthode est basée sur les deux hypothèses suivantes : la vitesse d'évaporation des molécules adsorbées sur une couche est égale à la vitesse de condensation de l'adsorbat sur la couche précédente (à l'équilibre, chaque couche adsorbée est le siège d'un équilibre dynamique : évaporation compensée par condensation). Ainsi que, l'énergie d'adsorption dans toutes les couches adsorbées autres que la première, est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat.

La méthode consiste à relier le volume des molécules adsorbées à la surface du solide, dans le domaine des faibles pressions relatives ($0,05 < P/P_0 < 0,4$). A partir du tracé de l'isotherme d'adsorption, on détermine le volume de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche de molécule (V_0) exprimé en unité de volume par gramme de solide, puis connaissant l'aire d'encombrement d'une molécule adsorbée (A_m), on détermine la surface spécifique (S_s) du matériau exprimée en m^2/g par la formule suivante :

$$S_s = \frac{N_A \cdot V_0 \cdot A_m}{V_m} \quad (2.6)$$

Où V_m est le volume molaire de l'adsorbat aux conditions normales de température et de pression, et N_A le nombre d'Avogadro.

Toutes les isothermes présentent une hystérèse entre la désorption et l'adsorption (figure 2.9). D'après [MIKHAIL et al., 83], l'existence de boucles d'hystérèse peut être due à trois facteurs. L'adsorption - désorption provoque des effets de gonflement - retrait non entièrement réversibles, d'où augmentation possible de la surface d'adsorption. La condensation capillaire, qui se produit au-dessus d'une pression relative d'environ 0,35, est souvent à l'origine d'une hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption. Une des raisons est l'hystérèse de l'angle de contact liquide-solide lors de la désorption, ce qui a pour effet qu'un pore se vide à une pression plus basse qu'à celle où il se remplit. La dernière raison est liée à l'effet de « bouteille d'encre », décrit précédemment, où un pore de grand diamètre peut être rendu inaccessible par la présence d'un pore de plus petit diamètre, limitant ou empêchant leur vidange.

Cette technique de mesure, beaucoup critiquée sur le plan théorique, représente cependant correctement la majorité des faits expérimentaux [BAROGHEL-BOUNY, 94]. Elle peut fonctionner avec d'autres fluides ou gaz tels que l'eau, l'azote, l'hélium ou encore l'azote. Toutefois, la taille des molécules joue un rôle primordial dans la détermination des surfaces spécifiques, à titre d'exemple, tous les pores des hydrates accessibles à l'eau ne sont pas accessibles à l'azote. Les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote peuvent donc être inférieures à celles mesurées par adsorption d'eau. Enfin, L'utilisation de la vapeur d'eau, présente le risque de changer la microstructure du matériau en faisant réagir le ciment anhydre restant avec l'eau introduite. Cet effet s'atténue cependant avec l'âge du matériau d'où l'efficacité de la méthode pour des matériaux déjà durcis.

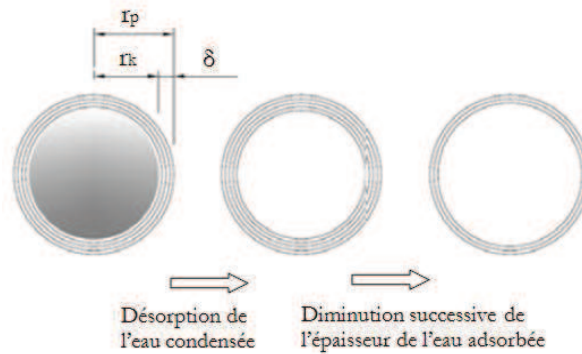


Figure 2.8 – Distinction de la désorption de la vapeur condensée et de la diminution de l'épaisseur d'eau adsorbée dans un pore cylindrique suivant le modèle BJH [VU, 09].

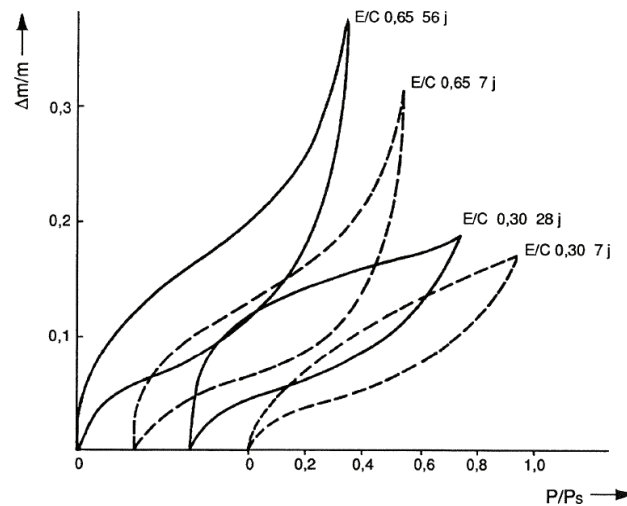


Figure 2.9 – Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur des pâtes de ciment Portland de E/C = 0,3 et 0,6, mesurées après deux temps d'hydratation [WITTMANN, 77].

d) Par analyse d'image

Les techniques précédentes permettaient de caractériser essentiellement la porosité capillaire et une partie des pores des hydrates si la porosité est connectée. Elles sont par conséquent incapables de détecter les pores isolés et les gros pores. Pour cela, il faut s'orienter vers les techniques d'analyse d'images qui permettent de telles observations. Parmi ces techniques, nous trouvons la microscopie optique et la microscopie électronique. La première constitue un moyen d'observation direct et fournit des indications portant sur la porosité grossière isolée dans le matériau. La seconde, beaucoup plus précise, permet d'avoir à fort grossissement, les pores microscopiques et à faible grossissement une porosité mésoscopique qui peut atteindre les 15 μm .

Le recours à la microscopie électronique (à transmission ou à balayage) nécessite cependant un traitement particulier des données afin d'avoir la distribution en question. Il s'agit en premier lieu de travailler sur une section plane et polie. L'image primaire obtenue est ensuite « seuillée⁶ » pour obtenir une image binaire (en noir et blanc, respectivement les pores et le solide). La dernière étape est le traitement numérique de l'image binaire afin d'obtenir les rayons de pores présents dans l'image (méthode morphologique basée sur un algorithme d'ouverture. Pour plus de précisions, se référer à [DIAMOND, 99]).

Ces modèles présentent néanmoins le désavantage de travailler et de fournir des résultats en 2D seulement. Le passage à une distribution en volume nécessitera la connaissance de la géométrie réelle des pores, mais des approximations peuvent être obtenues en supposant des géométries simples (en sphères par exemple). Notons au passage que la technique d'investigation basée sur M.E.B. est très adaptée à l'étude du caractère fractal de la porosité [DIAMOND, 99].

2.3.4 Prétraitement des échantillons

Le problème majeur de ces techniques décrites précédemment est la nécessité d'un pré-conditionnement des éprouvettes à tester, notamment un séchage (combiné éventuellement avec un dégazage), pour évacuer l'eau résiduelle, ainsi que les gaz et les vapeurs contenus dans les pores de l'échantillon. Ce prétraitement est indispensable pour que l'ensemble du réseau poreux soit accessible au fluide à injecter. Cependant, un séchage insuffisant réduira l'accès au réseau poreux et l'on obtiendra alors des valeurs sous-estimées de porosité et de surface spécifique. Par contre, un prétraitement trop violent peut conduire à des altérations de la microstructure de l'échantillon de matériau (apparition de micro-fissures, altération des hydrates, perte d'eau chimiquement liée...etc).

Selon [BAROGHEL-BOUNY et al., 02], la porosité et la surface spécifique d'un solide microporeux déterminées par sorption d'azote peuvent facilement varier de $\pm 30\%$, selon la procédure de séchage adoptée. Par conséquent, le résultat de l'investigation de la structure poreuse peut être très dépendant du prétraitement appliqué (température, humidité relative, pression totale et durée) et ce qui rend l'interprétation des valeurs obtenues très difficile. Les résultats obtenus par les techniques utilisant un prétraitement ne reflètent pas les caractéristiques du matériau vierge, mais celles du matériau sec, éventuellement altéré.

D'autres méthodes ne nécessitant pas de pré-conditionnement dommageable pour le matériau ont été mises au point, telles que la diffusion aux petits angles des rayons X ou des neutrons (techniques dites S.A.X.S et S.A.N.S) qui s'appuient sur la différence de densité électronique ou de noyaux entre la solution interstitielle et la phase solide du matériau. Elles permettent la détection de la porosité (y compris occluse) pour des tailles de pores allant de 0,5 à 30 nm. Cependant, ces techniques sont difficilement exploitables quantitativement au vu de la complexité du matériau [BAROGHEL-BOUNY, 94].

⁶ Partitionnement et numérisation de l'image en plusieurs classes de niveaux en gris

2.4 Paramètres influençant la structure poreuse

La porosité des pâtes de ciment et des bétons, comme nous l'avons décrit auparavant, est constituée de plusieurs familles de vides. Les plus petits vides du béton sont donc 1 million de fois plus petits que les plus gros. Dans cette partie nous présentons quelques paramètres influençant la structure poreuse, et notamment, la porosité capillaire qui influence le plus les propriétés du transport surtout lorsqu'elle est interconnectée.

2.4.1 Le rapport E/C

Le rapport E/C exerce une grande influence sur la porosité de la pâte de ciment hydratée car il gouverne directement l'espacement initial entre les grains de ciment en suspension dans l'eau de gâchage. Supposons que l'on utilise une très grande quantité d'eau pour une très faible masse de ciment (E/C élevé), les grains de ciment seront donc très éloignés les uns des autres et, après s'être complètement hydratés, il restera un surplus d'eau important, donc une porosité capillaire très importante. Cependant, si la quantité d'eau est très faible par rapport à la masse de ciment (E/C faible), les grains de ciment sont très près les uns des autres. Toute l'eau pourra réagir avec le ciment et il ne restera que très peu de porosité capillaire.

La réduction du rapport E/C permet non seulement de diminuer le volume total des pores capillaires mais elle permet aussi de réduire leur diamètre. En général, il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion γ est plus faible. La perméabilité de la pâte s'en trouve alors considérablement diminuée car il y a très peu de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions potentiellement agressifs.

Ce phénomène est illustré sur la figure 2.10. Pour un rapport E/C plus faible la porosité capillaire est en fait constituée d'un réseau de pores plus fin et plus discontinu. En réduisant le E/C de 0,45 à 0,25, le volume total de la porosité (cumulative porosity) passe de 40% à moins de 20% et, en même temps, le diamètre moyen des plus gros pores est diminué par un facteur de 10 [GAGNE et al., 93].

De surcroît, le rapport E/C initial influence directement le seuil de percolation de la porosité capillaire. Utilisant un modèle de percolation, [BENTZ et al., 91], ont illustré la variation de la fraction des capillaires interconnectés en fonction du degré d'hydratation pour différents rapports E/C de pâtes de C₃S (figure 2.11(a)). Remarquons que le degré d'hydratation, pour lequel la fraction connectée s'annule, diminue quand le rapport E/C décroît. Quand le rapport E/C dépasse 0,7, le réseau capillaire sera toujours connecté, quel que soit l'âge et le degré d'hydratation de la pâte de ciment.

En fin, en exprimant la fraction de pores connectés en fonction de la porosité capillaire, il est possible d'obtenir une courbe maîtresse illustrant une unique dépendance de cette fraction par rapport à la porosité capillaire. On note aussi pour les pâtes de C₃S étudiées, et quelque soit le rapport E/C, qu'en dessous d'une valeur critique de porosité capillaire de 18%, les pores capillaires ne sont plus connectés (figure 2.11(b)).

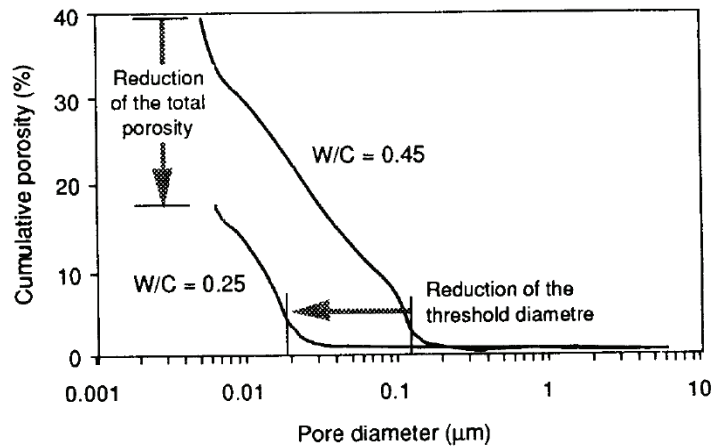


Figure 2.10 – Courbe de porosimétrie au mercure de deux pâtes de ciment conservées pendant 7 jours dans l'eau [GAGNE et al., 93].

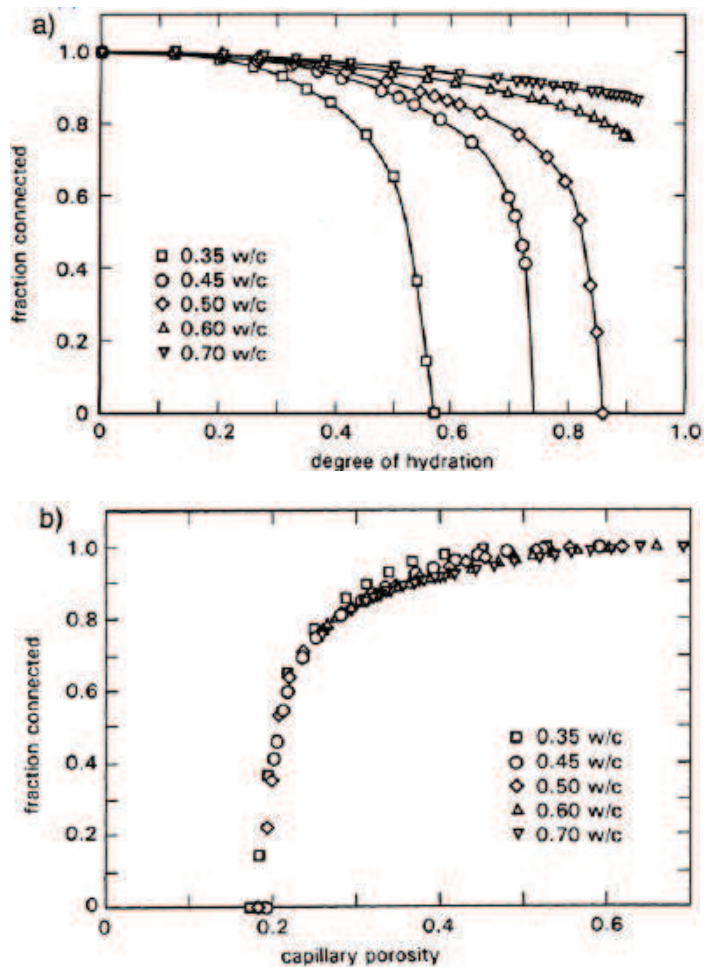


Figure 2.11 – Interconnexion du réseau des pores capillaires des pâtes de C_3S , modèle basé sur la théorie de la percolation [BENTZ et al., 91].

2.4.2 Ajouts minéraux

Actuellement, il n'est pas rare d'incorporer au béton des ajouts qui, une fois combinés au ciment Portland, influencent les propriétés du béton durci par action hydraulique et/ou pouzzolanique. Les cendres volantes⁷, le laitier de haut fourneau⁸, la fumée de silice⁹, les pouzzolanes naturelles¹⁰ et les fillers de calcaire¹¹ en sont des exemples courants.

Dans la pratique, les ajouts sont incorporés dans le ciment suivant deux façons : remplacement partiel du ciment par des ajouts à la formulation ou utilisation d'un ciment qui contient déjà des ajouts (cf. Composition chimique d'un ciment). Les ajouts minéraux, tel que, les pouzzolanes naturel ou les cendres volantes, peuvent aussi remplacer des granulats. Pour ce dernier type de remplacement, on parle d'addition, tandis que, si le ciment est remplacé par des ajouts on parle de substitution.

Une synthèse sur les effets de ces ajouts sur la microstructure poreuse n'est pas simple à réaliser, d'autant plus que les résultats se réfèrent à des essais sur des matériaux contenant plusieurs additions minérales. Pour cela, nous nous limitons cette partie à la présentation des tendances induites par un addition à caractère pouzzolaniques, tel que, les cendres volantes de classe F, un addition à caractère hydraulique comme les laitiers de hauts fourneaux, et les fillers de calcaires avec leur impact physique sur la microstructure.

Les additions minérales dans une pâte de ciment développent une microstructure différente de celle des pâtes à base de ciment ordinaire. La figure 2.12 présente les distributions porosimétriques de trois pâtes de même rapport E/C ou E/L, en présence ou non d'additions minérales. Jusqu'à les 28 jours, la porosité est plus faible pour la pâte de ciment ordinaire. Au cours du temps la porosité diminue dans les trois pâtes traduisant le développement des hydrates. La porosité ne varie plus beaucoup pour la pâte de ciment ordinaire entre 28 jours et un an, contrairement aux pâtes contenant des additions où les réactions d'hydratation sont actives. Au bout d'un an, les pâtes avec additions présentent de

⁷ Les cendres volantes, également appelées cendres pulvérisées de combustible, sont des cendres recueillies par les installations de dépoussiérage (électrostatiques ou mécaniques) des fumées des centrales thermiques à charbon. Selon la nature du charbon utilisé, la cendre volante peut être sulfo-calcaire (combustion de la lignite) et à caractère hydraulique, on parle alors de cendres volantes de classe C (d'après la classification américaine ASTM C 618-94) présentant une teneur en CaO supérieure à 20%. Si la cendre volante provient de la combustion de la houille, elle est alors silico-alumineuse et à caractère pouzzolanique. Désignée alors comme étant de classe F, elle contient moins de 10% de CaO.

⁸ Le laitier granulé de haut fourneau est un produit non métallique composé essentiellement de silicates et d'aluminosilicates de calcium. Le laitier provient de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il est obtenu par refroidissement brutal à l'eau du métal en fusion pour former des particules vitreuses granuleuses qui sont broyées à une finesse proche de celle du ciment. Le laitier présente des propriétés hydrauliques.

⁹ La fumée de silice est un résidu de l'industrie de fabrication du silicium et de ferro-silicium obtenus par réduction du quartz. Composée de dioxyde de silicium amorphe qui s'échappe de la chaîne de fabrication sous forme de fumée et qui est récupéré dans les filtres électrostatiques, elle se présente sous forme de fines particules sphériques d'une taille inférieure à 10 µm et hautement pouzzolaniques. Sa surface spécifique est donc extrêmement élevée : de l'ordre de 20000m²/kg contre environ 350 m²/kg pour le ciment. Sa masse volumique est d'environ 2,2 g/m³.

¹⁰ Les pouzzolanes naturelles sont des produits naturels d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique composées essentiellement de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique, ils sont utilisés en cimenterie à cause de leurs propriétés pouzzolaniques c'est-à-dire une aptitude à fixer la chaux à une température ambiante et à former des composées ayant des propriétés hydrauliques,

¹¹ Les fillers sont des poudres fines à granulométrie contrôlée, dont les plus gros grains ne dépassent pas les 80 µm, obtenus par broyage fin ou concassage de roches naturelles (calcaire, basalte, kieselguhr, bentonite...etc). Le plus souvent, il s'agit de roches d'origine calcaire ou silico-calcaires.

plus faibles porosités. L'affinement de leur microstructure est repéré par l'écart entre les points S1 et S2 qui repère le diamètre de pore critique à un jour et un an. Des mesures sur des bétons avec additions confirme cette tendance [RAMEZANIANPOUR et al., 95].

Selon [PAPADAKIS, 00], l'accroissement de la porosité aux jeunes âges pour le cas des cendres volantes substitué au ciment est dû à un effet de dilution¹². Dans le cas des bétons à haut (et très haut) volume de cendres volantes (taux de remplacement volumique du ciment dépassant les 40%, voir 70%), [JUN-YUAN et al., 84] ont rapporté que plus de 80% du volume de cendres volantes restait intact après 90 jours (même 180 jours) d'hydratation. Dans le cas d'un remplacement d'un volume de ciment inférieur à 30%, [FRAAY et al., 89] ont quantifié que plus de 50% des cendres volantes initiales n'avait pas réagi au bout d'un an.

De même, l'hydratation du clinker contenant du laitier, peut être plus longue que celle des ciments classiques. La cinétique d'hydratation est dépendante de la réactivité du laitier et de son pourcentage dans le mélange [BOUZOUBAA et al., 05]. Cet effet peut avoir une incidence sur la durée de cure (en particulier si une importante proportion de laitier, par exemple 40% ou plus, est substituée au clinker). Les laitiers semblent diminuer la porosité des pâtes de ciment aux jeunes âges plus que les cendres volantes [HOOTON, 84].

Pour le cas d'addition des cendres volantes pour remplacer le sable, la porosité reste la même au jeune âge par rapport au cas sans additions. Par contre, à long terme, une fois que l'activité pouzzolanique est activée, elle conduit à une porosité légèrement plus faible par rapport à celle de l'éprouvette normale [WANG et al., 03] et surtout à une amélioration de la structure poreuse par diminution de la taille des gros pores et par abaissement de la connectivité du réseau poreux.

Les recherches de la littérature montrent que les matériaux avec additions présentent une plus grande porosité et une répartition de taille des pores plus étroite et plus fine que celle observée dans les matériaux à base de CEM I. La réaction d'hydratation du ciment ordinaire étant rapide, sa microstructure prend forme dès les premiers jours contrairement à la pâte de ciment composé. Les réactions hydrauliques des laitiers et les réactions pouzzolaniques des cendres volantes se déroulent longtemps après le coulage, ce qui tend à améliorer la structure du matériau en resserrant la porosité [PERLOT, 05]. En conséquence, le matériau est moins vulnérable aux attaques des espèces délétères de l'environnement dues notamment à l'infiltration des ions chlorure et aux attaques sulfatiques. Par contre, l'activité pouzzolanique se traduit par une faible teneur en portlandite et donc à une plus forte sensibilité du matériau vis-à-vis de la carbonatation [NGUYEN, 09].

Les fillers de calcaire réagissent avec les phases contenant des aluminates, ainsi que, avec les silicates de calcium anhydre présents dans le ciment Portland [BENTZ, 06]. Quand ils sont ajoutés aux matériaux cimentaires, ils constituent un lieu de nucléation et de germination pour les hydrates. Les recherches menées sur l'influence de l'utilisation de fillers calcaires sur la porosité ont montré que leur action est premièrement due à un impact physique [HAMAMI, 09]. La porosité initiale à combler est plus faible car la proportion volumique de solide est initialement plus importante à cause de l'ajout de fillers calcaires. L'occupation d'une partie des vides intergranulaires par les fines réduisant ainsi la taille des pores capillaires. Il convient aussi de souligner que le taux de remplacement potentiel se situe aux environs de 20%.

¹² Effet de dilution : phénomène lié à la formulation du matériau vu qu'il y a moins de ciment disponible pour l'hydratation.

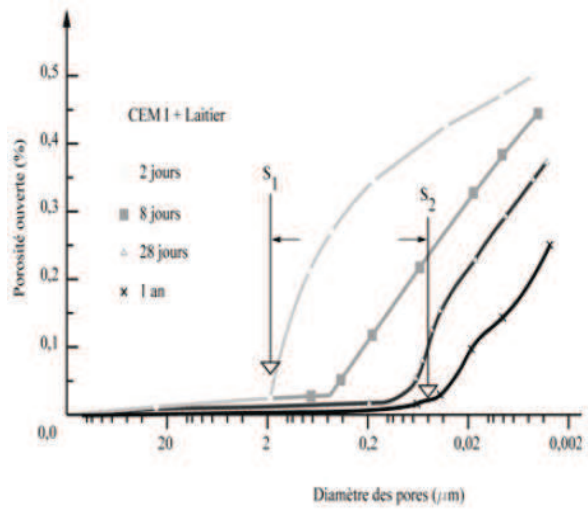
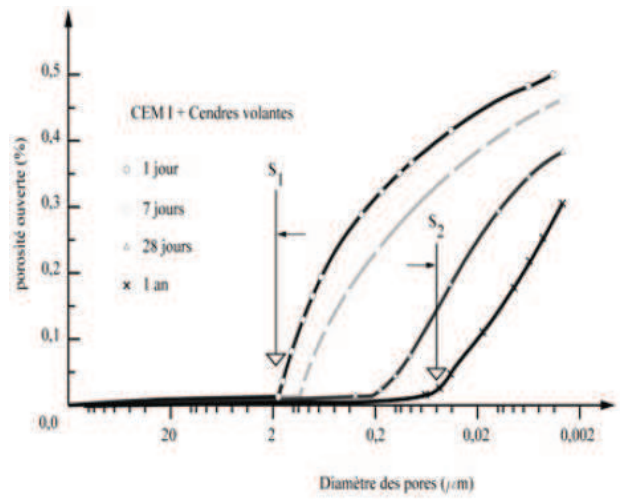
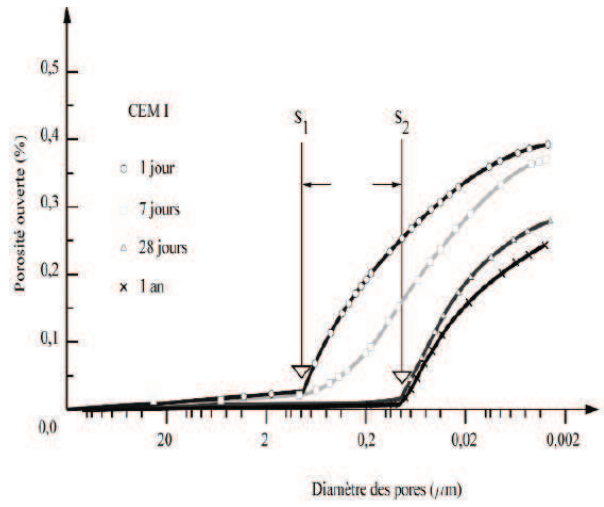


Figure 2.12 – Influence des additions minérales sur la structure poreuse au cours du temps [FELDMAN, 83].

2.4.3 Les granulats

Dans la pâte de ciment, l'arrangement des grains à l'état frais n'est conditionné que par les forces d'interaction entre grains et le rapport E/C. Dans un mortier ou un béton, l'arrangement des grains de ciment est perturbé par la présence des grains de sable et de gravillons, d'ailleurs, la pâte de ciment est confinée dans des zones réduites, avec des espaces entre les grains de ciment beaucoup plus variables que dans une pâte, cela est due à des variations locales du rapport E/C. Ces variations du rapport E/C peuvent être expliquées par un effet de paroi et du micro-ressuage. La structure de la pâte n'est plus homogène dans le matériau et une zone plus poreuse est observée au voisinage des granulats (cf. L'interface pâte - granulats du béton).

Comme le montre la figure 2.13, La porosité d'un béton de CEM I, déterminée par analyse d'images, augmente au voisinage des granulats. L'auréole de transition a une épaisseur de 25 μm . Au fur et à mesure du temps, la porosité diminue, mais reste plus élevée au voisinage du granulat. Avec la fumée de silice, on n'observe plus d'auréole de transition ou alors son épaisseur est inférieure à 5 μm . La zone perturbée autour des granulats est de l'ordre de grandeur de la dimension des grains de ciment soit quelques dizaines de micromètres [VICHOT & OLLIVIER, 08]. Pour tous les bétons ordinaires, [AMIR et al., 03] trouvent que la réduction du rapport E/C de 0,55 à 0,4 diminue l'épaisseur de l'auréole d'au moins 75%.

Cependant, il semble que la taille de granulats n'ait pas d'influence considérable dans le cas où celle-ci est grande devant la taille des grains de ciment [GARBOCZI et al., 97]. Pour ces auteurs, puisque le diamètre moyen des granulats est très grand devant celui des grains de ciment, la surface des granulats est en moyenne localement plane par rapport aux grains de ciment et non de la taille des granulats. Cette hypothèse semble étayée par le fait que le diamètre des grains de ciment usuels est d'environ 10 à 30 μm , ce qui correspond bien à l'épaisseur typique de l'auréole de transition.

La percolation des auréoles de transition, qui est possible lorsque leur épaisseur et leur nombre sont suffisants, mise en évidence une nouvelle famille de pores de dimension comparable à celle des capillaires (figure 2.14). Cette nouvelle famille de pores, détectée par porosimétrie au mercure, à une dimension comprise entre 0,1 et 4 μm . Dans la pâte de ciment cette gamme de pore n'est plus interconnectée.

[GARBOCZI et al., 96] ont effectuées des simulations avec le modèle 'HCSSModel' pour différentes épaisseurs de l'auréole (cf. Simulation de l'Hydratation des Pâtes de Ciment et Bétons). Pour chaque fraction volumique de grains et chaque épaisseur de l'auréole, la simulation permet de calculer la fraction volumique des auréoles interconnectées. La figure 2.15 montre que si l'épaisseur de l'auréole est de 40 μm , ou au dessous de 25% de sable en volume, les auréoles ne se recouvrent pas, quelle que soit l'épaisseur de l'auréole (entre 10 et 40 μm). Les auréoles sont complètement interconnectées pour des teneurs en sable supérieures à 60%. Rappelons que dans les bétons environ le deux tiers (> 60%) du volume est occupé par les granulats.

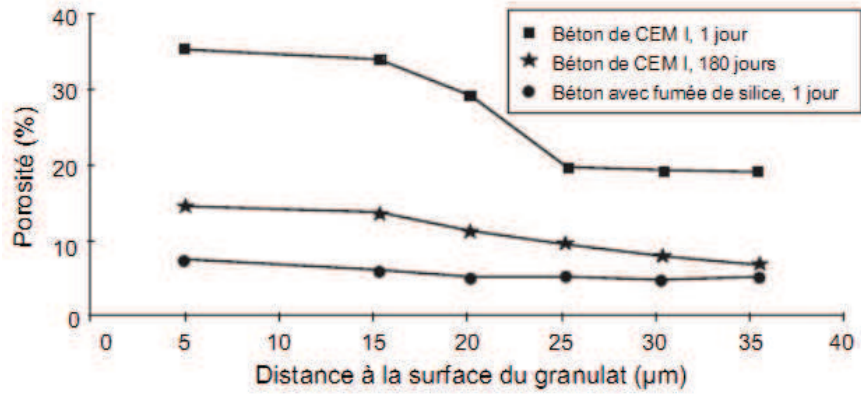


Figure 2.13 – Evolution de la porosité au voisinage des granulats, mise en évidence de l'auréole de transition, d'après [SCRIVENER et al., 88].

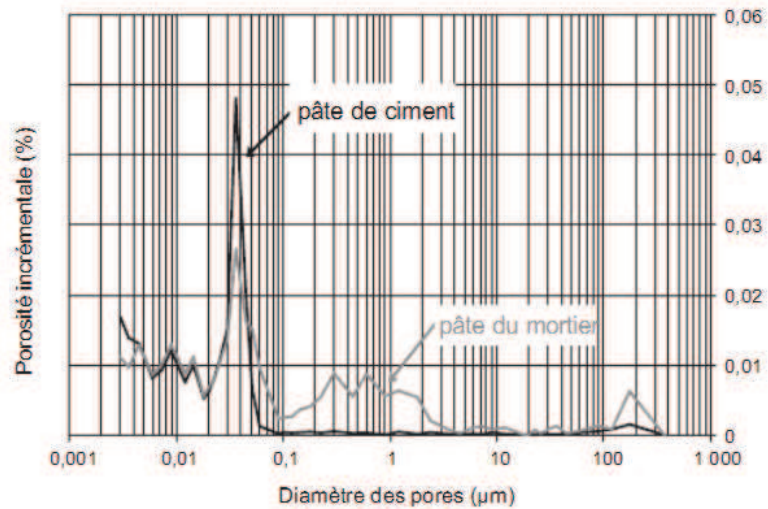


Figure 2.14 – Structure poreuse d'une pâte de ciment de type CEM I et de la pâte d'un mortier confectionné avec le même ciment ($E/C=0,4$, 3 mois) [BOURDETTE et al., 95].

La porosité d'un béton dépend essentiellement de la composition de sa pâte (i.e. de son rapport E/C). L'utilisation d'un superplastifiant réducteur d'eau permet une meilleure défloculation des grains de ciment favorisant la formation d'une structure dense au voisinage des granulats. Le sable permet, ainsi, une meilleure défloculation du ciment durant le malaxage du mortier et de ce fait les pores capillaires formés sont de taille inférieure à ceux de la pâte seule. Ces effets bénéfiques peuvent être renforcés par l'utilisation de fumée de silice. Par contre, si la quantité de pâte de ciment ne suffit pas pour assurer une compacité optimale du béton, il donne lieu à des pores capillaires de plus grande taille que ceux de la pâte seule [HAMAMI, 09].

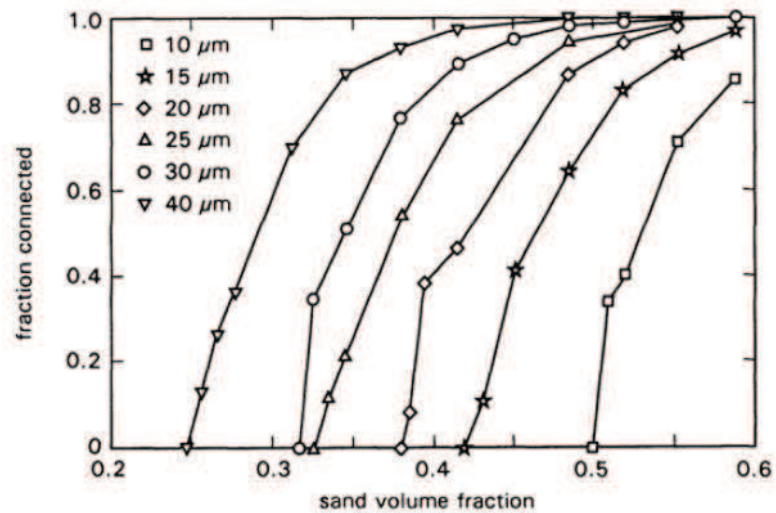


Figure 2.15 – Fraction interconnectée des auréoles de transition dans des mortiers en fonction de la fraction volumique du sable et pour différentes épaisseurs des auréoles [GARBOCZI et al., 96].

2.4.4 Fissuration

Du fait de leur faible capacité de déformation et de résistance en traction, le béton est très sensible à la fissuration. Les fissures de différentes origines (physico-chimique, mécanique et thermique) influent la durabilité des structures en béton. D'une part, indirectement, car ils offrent des chemins préférentiels pour la pénétration de différents agents potentiellement agressifs (liquides, gaz ou ions), et d'autre part, directement, dans le cas où la structure joue un rôle d'étanchéité (enceintes de confinement des centrales nucléaires, par exemple).

Les paragraphes suivants exposent, un bref aperçu, de certaines origines qui gouvernent l'ouverture des fissures, et leurs effets sur la structure poreuse initiale.

a) Physico-chimiques

L'hydratation est un processus complexe qui s'opère en différentes étapes et périodes. Ces réactions ont pour conséquence, en plus de l'augmentation progressive des résistances du matériau, l'affinement de la porosité et des variations, d'origine physico-chimique, plus au

moins importantes de volume (expansion, retrait et fluage). Ces variations peuvent, sous certaines conditions extérieures (température, hygrométrie externe, géométrie de la structure ou encore les conditions aux limites) engendrer de fortes contraintes internes de traction dans le matériau.

Une conséquence directe de ces contraintes au jeune âge des pâtes de ciment est la fissuration du matériau [HAOUAS, 07]. Ainsi, si aucune précaution n'a été prise selon le type de déformation en question, ceci risque de mettre en danger le matériau avant même sa mise en service si les contraintes dépassent la contrainte instantanée de traction. Par ailleurs, à l'échelle du béton, les granulats plus rigides que la pâte de ciment, empêchent ces variations de la matrice et entraînent l'apparition de contraintes autour des granulats. Ce système peut conduire à une microfissuration de la matrice cimentaire à l'interface pâte/granulat [BISSCHOP et al., 08].

[ACKER et al., 02] ont énoncé qu'en dessous d'une certaine ouverture de fissure (de l'ordre de 0,3 mm), la fissuration est sans conséquence sur la durabilité de l'ouvrage. De fait, en dessous de ce seuil d'ouverture, les forces de tension superficielle sont supérieures aux forces de gravité. Elles empêchent tout mouvement d'eau en phase liquide, si bien que l'eau qui peut y pénétrer (par capillarité ou par condensation), ne peut en ressortir que par évaporation ou par capillarité. Par conséquent, le mouvement d'eau se fait sans déplacer des ions, et notamment sans lixivier la chaux qui assure le maintien d'un pH élevé protecteur des aciers.

b) Chargement mécanique

Sous chargement mécanique¹³ le béton perd sa rigidité due à l'apparition puis à la propagation progressive de microfissures. Ces fissures, en compression comme en traction, créent des vides au sein de la matière. Ainsi, elles participent à l'augmentation de la porosité totale du matériau et provoquent une modification de la distribution de la taille des pores [BAROGHEL-BOUNY, 94]. Le volume de fissures, dont le diamètre est compris entre 1 µm et quelques mm, s'ajoute au volume des pores initiaux.

Les microfissures connectent les pores initiaux, puis s'interconnectent entre elles pour former des macrofissures. En effet, la connectivité d'un tel réseau poreux fissuré augmente, car des branches supplémentaires du réseau poreux initial sont créées. Les granulats de béton agissent comme des barrières à la propagation des fissures [WANG, 94], la trajectoire des macrofissures devient d'autant plus tortueuse que le diamètre des granulats est important. Cependant, lorsqu'une fissure intergranulaire a lieu (fissures traversant les granulats), la tortuosité diminue significativement pour tendre vers 1.

c) Température

Le béton soumis à des températures élevées subit des transformations physico-chimiques, dont la décomposition du gel CSH et la fissuration thermique due à l'incompatibilité des déformations thermiques, qui modifient sa microstructure poreuse. Le départ de l'eau, sans modifier la porosité totale, augmente le volume de pores accessibles à la phase gazeuse par rapport à la phase liquide. Cependant, la fissuration thermique,

¹³ Par compression, traction, cisaillement, aussi bien sous chargement statique qu'en fatigue, sous l'effet des charges de service ou des surcharges ou lors du déplacement des charges.

accompagnée d'un élargissement des pores, participe à l'augmentation de la porosité totale. Par ailleurs, avec l'augmentation de la porosité, la résistance mécanique diminue. [NOUMOWE, 95] a observé une augmentation significative de la porosité résiduelle (mesurée après refroidissement) à partir de 300 °C.

Deux familles de pores sont affectées par le traitement thermique [CHOINSKA, 06]. La première représente la population des pores propres à la pâte de ciment hydratée, une partie des pores fins (de diamètre inférieur à 4 nm, détectables par l'absorption au gaz) s'élargit pour devenir des pores capillaires (de diamètre supérieur à 4 nm, détectables par la porosimétrie au mercure). Alors que la deuxième famille est attribuée à la fissuration aux interfaces pâte-granulat. Avec la création des fissures, la connectivité du réseau poreux augmente. Cependant, l'apparition des fissures autour des granulats, surtout lorsqu'ils sont gros, favorise également l'augmentation de la tortuosité.

2.5 Conclusion

La présentation des différentes étapes de formation de la matrice solide au cours de l'hydratation des pâtes de ciment et les propriétés physiques qui en découlent, au-delà des aspects physico-chimique, nous a permis de comprendre l'évolution de la structure solide au jeune âge et l'origine de la porosité présente dans les matériaux cimentaires.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la structure poreuse du béton, dont le comportement mécanique, physique, et notamment de durabilité, est strictement dépendant. Nous avons revu en détail les trois classes de porosité. Cette dernière, possède des pores de taille et de formes très variables distribués de façon aléatoire dans le matériau.

L'eau résiduelle, qui constitue une part entière dans la pâte de ciment hydratée et le béton, joue un rôle essentiel dans le comportement du matériau durci sur le plan mécanique, ainsi que, sur celui de durabilité. Les différentes classes selon la nature de liaison de l'eau dans la porosité et la microstructure de la pâte de ciment ont été présentées.

Les méthodes d'investigations de la structure porale, les plus utilisées, ont été par la suite présentées. Nous en avons déduit les principales hypothèses simplificatrices exploitées et les défauts généraux de ces méthodes nécessitant un pré-traitement de l'échantillon.

De plus, nous avons étudié quelques paramètres influençant la structure poreuse, notamment, la porosité capillaire, qui influe fortement les propriétés de transport surtout lorsqu'elle est interconnectée. La porosité capillaire est principalement liée au rapport E/C et à l'hydratation du ciment. Elle peut être améliorée en utilisant des additions minérales, cependant, leur effet n'est bénéfique que dans la mesure où la cure est suffisamment longue.

La qualité du béton dépend aussi de la percolation des auréoles de transition, et il convient en particulier de soigner la mise en œuvre favorisant la formation d'une matrice dense au voisinage des granulats. Ainsi, l'interconnection du réseau poreux initial avec des fissures de différentes origines (physico-chimique, mécanique ou bien thermique) peut aussi participer à l'augmentation de la porosité totale. Dans le chapitre suivant nous allons-nous intéresser aux phénomènes de transport dans les matériaux cimentaires et leurs grandeurs associées. Dans une approche performantielle de durabilité sont considérées comme des critères physiques de durabilité.

Chapitre 3

Phénomènes de transport dans les matériaux poreux – cas des matériaux cimentaires

3.1 Introduction

La durabilité d'un béton est sa capacité à empêcher la pénétration des agents agressifs dans son réseau poreux. A titre d'exemple, la corrosion des armatures, c'est le transport de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'oxygène et des ions chlorure s'ils sont présents qui entre en jeu. De plus, tout mécanisme de dégradation, même interne au béton, fait intervenir un processus de transport en phase gazeuse ou en phase liquide, au moins de molécules d'eau et le cas échéant d'ions [AFGC, 04]. C'est la raison pour la quelle, la compréhension des mécanismes de transport dans les matériaux cimentaires est très importante. Le transport de matière est caractérisé par deux grandeurs physiques : perméabilité et diffusivité. Ces deux paramètres sont considérés comme des indicateurs de durabilité [KHELID], 09].

Ce chapitre est donc divisé en deux parties bien distinctes. La perméation et la diffusion ionique des bétons sont étudiées, de quelques notions générales jusqu'aux principaux facteurs influençant ses grandeurs associées. On note que certains modes de transport particuliers de l'eau, des gaz ou d'ion sont ainsi présentés.

3.2 La perméation

La perméation définit la capacité d'un milieu poreux à être traversé par des fluides sous un gradient de pression. Bien que la perméabilité d'un milieu poreux dépende fortement de sa porosité, d'autres paramètres du réseau poreux l'influencent également. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer : la connectivité, la tortuosité, ainsi que la constrictivité du réseau poreux liée à la taille des pores. La perméabilité est un paramètre qui peut influencer la durabilité des

structures en béton en gouvernant la vitesse de pénétration d'agents agressifs, ou bien, lorsque la structure a un rôle d'étanchéité (barrages, châteaux d'eau ou bien des réservoirs).

Dans cette partie nous allons tout d'abord présenter quelques notions générales sur le transport de l'eau et des gaz dans les milieux poreux. Puis, les différentes méthodes de mesure au laboratoire de la perméabilité à l'eau et au gaz sont présentées. Nous étudions en suite les différentes approches existantes dans la littérature simulant la perméabilité en se basent sur des microstructures simplifiées. En fin, nous présentons quelques facteurs influençant la perméabilité des matériaux cimentaires.

3.2.1 Notions générales sur le transport de l'eau et des gaz dans les milieux poreux

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à quelques notions sur les caractéristiques et la nature d'un écoulement, puis, nous décrivons les lois qui gouvernent les différents modes de transport de l'eau et des gaz dans un milieu poreux.

a) Caractéristiques et nature d'un écoulement

La distinction de la nature de l'écoulement d'un fluide est établie selon l'étude des forces mises en jeu dans le système. Ces forces peuvent se regrouper sous deux principales catégories, soit les forces de viscosité et les forces d'inerties. Ces dernières englobent les forces de gravité et la résistance de fluide au mouvement. Lorsque les forces d'inertie sont nettement prépondérantes par rapport aux forces de viscosité, l'écoulement est dit turbulent, alors que lorsque les forces de viscosité sont prédominantes, on dit que l'écoulement est visqueux ou laminaire.

Dans l'écoulement laminaire, la résistance de la masse de fluide à l'écoulement est due uniquement à sa viscosité. Le fluide se comporte comme s'il se déplaçait en une masse constituée de filets juxtaposés, parfaitement individualisés, où il n'a pas de mélange entre les couches de fluide, et la vitesse ne pulse pas. Par contre, l'écoulement turbulent est caractérisé par un mélange aléatoire des couches de fluide. Lorsque la vitesse de l'écoulement augmente, on observe une vitesse critique à partir de laquelle se forment spontanément, et de façon aléatoire, de petits tourbillons dans la masse de fluide. Cette dissipation locale de l'énergie cinétique a pour conséquence d'accroître la résistance à l'écoulement.

Le type d'écoulement dépend essentiellement des propriétés du fluide (viscosité et masse volumique), de sa vitesse et la géométrie de la structure dans lequel il s'écoule. La transition de l'état laminaire à celui de turbulent est nettement marquée dans le cas d'une conduite circulaire rectiligne. Par contre, le changement est progressif lorsque la conduite est constituée de tronçons curvilignes, tout particulièrement dans le cas où il y a des changements brusques de direction.

b) Viscosité

La viscosité est une propriété fondamentale d'un fluide. Il s'agit de la résistance qu'oppose le fluide à l'écoulement en raison de son frottement interne. On distingue la viscosité absolue ou dynamique μ , et la viscosité cinématique ν , laquelle exprime le rapport de la viscosité dynamique à la densité du fluide.

Dans l'hypothèse d'un écoulement plan (selon l'axe Ox, et dans un plan perpendiculaire à l'axe Oy) la viscosité dynamique est définie selon la loi de Newton :

$$\tau_{yx} = \mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.1)$$

Où, τ_{yx} est l'effort tangentiel ou la force de friction entre deux couches de fluide glissant l'une sur l'autre. Il est intéressant de noter que la viscosité dynamique de l'eau est supérieure à celle de l'air, mais l'eau et l'air sont considérés comme étant des fluides de très faible viscosité [PERRATON, 92].

c) Transport de l'eau

i) Dans un tube capillaire - Equation de Navier-Stokes

Un écoulement unidirectionnel d'un fluide newtonien, tel que l'eau, dans un tube capillaire de rayon r selon un axe de révolution (Ox), peut être décrit par l'équation de Navier-Stokes dans un repère en coordonnées cylindriques (r et θ) par la relation suivante:

$$\rho \frac{\partial v_x(r)}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_x(r)}{\partial r} \right) \right] \quad (3.2)$$

Où, $v_x(r)$ est la vitesse locale du fluide, ρ la masse volumique du fluide et P la pression de fluide à l'abscisse x .

Pour un écoulement laminaire permanent (i.e. avec des faibles forces d'inertie), le terme de gauche est nul :

$$\rho \frac{\partial v_x(r)}{\partial t} = 0 \quad (3.3)$$

La résolution de l'équation (3.2) pour un tube circulaire droit d'axe (Ox), et de rayon r_p , mène à la relation bien connue de Hagen-Poiseuille :

$$v_{vx} = \frac{r_p^2}{8\mu} \frac{dp}{dx} \quad (3.4)$$

Où, v_{vx} est la vitesse moyenne d'écoulement visqueux du fluide traversant la section droite du tube à l'abscisse x .

On peut aussi déterminer le débit volumique Q (m^3/s) pour un tube capillaire de longueur $L(m)$ par la loi de Poiseuille, sous une différence de pression (ΔP), selon l'expression suivante :

$$Q = \frac{\pi r_p^4}{8\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (3.5)$$

Dans le cas d'un gaz la vitesse d'écoulement est variable selon la longueur du tube, puisqu'elle augmente lorsque le gaz se détend. Seul le flux massique ρv_{vx} reste constant le long du tube.

ii) A l'échelle de la structure poreuse - Loi de Darcy

Dans le cas d'un écoulement d'un fluide incompressible et purement visqueux (tel que l'eau), la perméabilité est souvent ramenée à la conductivité hydraulique du fluide K_L en (m/s) ou appelée coefficient de perméabilité. La conductivité hydraulique K_L dépendant de la viscosité dynamique du fluide μ en (kg/[m.s]) est donnée, selon la loi de Darcy, en fonction de la perméabilité K (m^2) par la relation suivante :

$$K_L = K \frac{\rho g}{\mu} \quad (3.6)$$

Où ρ en (kg/m^3) est la masse volumique du fluide, et g en (m/s^2) est l'accélération de la pesanteur.

La loi de Darcy, qui considère le fluide inerte vis-à-vis le milieu poreux, nous donne aussi le débit Q à la sortie du matériau en (m^3/s) par la relation (3.7) en fonction de la charge hydraulique ΔH en (m) appliquée au fluide, de la section S (m^2), de l'épaisseur L en (m) du matériau et de la conductivité hydraulique K_L en (m/s).

$$Q = K_L S \frac{\Delta H}{L} \quad (3.7)$$

iii) Par absorption capillaire

Avant de présenter ce phénomène de transport de l'eau, il faut rappeler que la distribution des molécules d'eau est régie par des forces dites d'adhésion et de cohésion. Les forces d'adhésion sont celle générées entre les molécules d'eau et le milieu poreux, alors que les forces de cohésion sont déterminées par le frottement entre les molécules d'un même liquide. Si les forces d'adhésion entre un liquide et une surface de la phase solide sont supérieures aux forces de cohésion du liquide, ce dernier s'étendra jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [CONCIATORI, 05]. Ce phénomène, dit tension de surface, est responsable de la montée de l'eau dans les tubes capillaires.

Si on assimile les pores à des cylindres verticaux (voir la figure 3.1), la loi de Jurin permet de calculer l'ascension maximale de l'eau (liquide mouillant) :

$$H = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho_{eau}g} \quad (3.8)$$

Où H est la hauteur maximale de la montée capillaire, r est le rayon du cylindre, θ est l'angle de raccordement (voisin de 0 dans le cas de l'eau sur les matériaux cimentaire), γ est la tension superficielle de l'eau (0,075 N/m), et ρ_{eau} la masse volumique de l'eau. Pour le cas des matériaux cimentaires, on peut modéliser la structure poreuse par des tubes cylindriques verticaux de rayon égal au rayon moyen des pores donné par porosimétrie au mercure [VICHOT et al., 08].

Selon [FAGERLUND, 93], ce mode de transport, qui permet à des espèces agressives contenues dans les sols d'envahir la structure poreuse du béton, suit deux étapes distinctes:

- Premièrement, l'eau remplit les vides capillaires ayant un diamètre inférieur à environ 0,10 micromètres. Le liquide est absorbé sous l'effet des ménisques qui résultent des tensions interfaciales gaz/liquide/solide. Suite à cette étape, seule la porosité grossière demeure insaturée. Cette dernière est constituée des bulles d'air entraîné, des fissures et des vides de compaction. Il est toutefois impossible pour l'eau d'atteindre ces vides par capillarité. En effet, comme le rayon des pores s'agrandit, les ménisques ne peuvent exercer la pression nécessaire pour pénétrer les macropores.
- Pour que le béton continue d'absorber l'eau, l'air contenu dans les macropores se dissout dans l'eau interstitielle pour diffuser vers les endroits où la pression est plus faible, soit à l'extérieur de la matrice ou dans les pores de dimension supérieure. L'eau remplit donc lentement l'espace laissé par l'air. On note que, plus le rayon des pores est grand, plus le processus est lent.

En pratique, l'eau qui imprègne le matériau par absorption s'évapore par les faces latérales et les sels contenus dans l'eau précipitent en surface, ce qui explique la présence de traces de précipités souvent observées à la limite atteinte par l'eau.

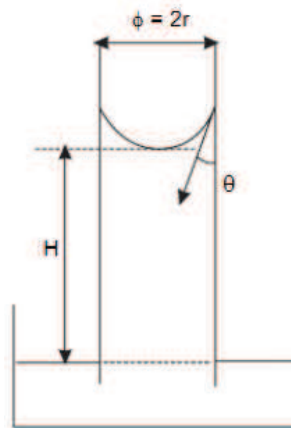


Figure 3.1 – L'absorption d'eau dans un tube capillaire.

iv) Sous sa forme gazeuse - Diffusion de la vapeur d'eau

Le transport d'eau sous sa forme gazeuse est un phénomène important puisque a une incidence considérable sur la teneur en eau du béton, et par conséquent sur les autres mécanismes de transport. Lorsqu'il y a déséquilibre entre l'humidité relative (HR) des pores d'un béton et celle du milieu ambiant, l'équilibre doit être rétabli, et il y a donc transport de vapeur d'eau de la région à haute HR vers la région à faible HR. La vapeur d'eau se déplace à l'intérieur des pores du béton selon un processus diffusionnel.

Selon les conditions environnementales (HR) dans lesquelles se trouve le matériau, il y a coexistence d'eau liquide, de vapeur d'eau et d'air dans le réseau poreux [BOLDUC, 09] :

- Pour les HR élevées (> 70%), l'eau est adsorbée sur les parois de la structure poreuse de la matrice et les pores capillaires se remplissent pour former un chemin d'eau continu. Il y a alors écoulement capillaire.
- Pour les HR intermédiaires, il y a coexistence de la phase liquide et de la phase gazeuse. Seuls les vides capillaires les plus fins sont remplis d'eau, il n'existe pas de phase liquide continue dans le réseau poreux. Ainsi, le transport d'eau s'effectue par diffusion de vapeur d'eau, et par écoulement de l'eau adsorbée en surface des parois poreuses.
- Pour les HR faibles, l'épaisseur du film adsorbé est faible, et la diffusion de la vapeur d'eau est donc le mécanisme dominant.

Le transport de la vapeur d'eau peut être caractérisé par le coefficient de diffusivité de la vapeur d'eau D_w selon la relation exponentielle suivante [SAMSON, 05]:

$$D_w = A e^{Bw} \quad (3.8)$$

Où w est la teneur en eau, et où les paramètres A et B sont obtenus expérimentalement. La teneur en eau dans le béton peut être déterminé par les isothermes d'adsorption et /ou de désorption. Il s'agit d'exprimer graphiquement la teneur en eau (à l'équilibre) du béton en fonction de différentes humidités relatives. Il est à noter que le coefficient de diffusivité de la vapeur d'eau est dépendant de la température et de la teneur en humidité [SAMSON, 05].

d) Transport des gaz

i) Dans un tube capillaire - Ecoulement de glissement

Ce type d'écoulement de glissement est spécifique au gaz. Il met en évidence le phénomène de non-adhérence du gaz au contact de la paroi des capillaires. Ce phénomène dit, de Knudsen, provient de la collision des molécules de gaz avec les parois de pores, qui contrairement à la viscosité, résulte de la collision des molécules de gaz entre elles. En effet, les conditions aux limites de l'écoulement visqueux qui aboutissent à la relation de Hagen-Poiseuille ne sont plus vérifiées. La figure 3.2 présente schématiquement le profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire.

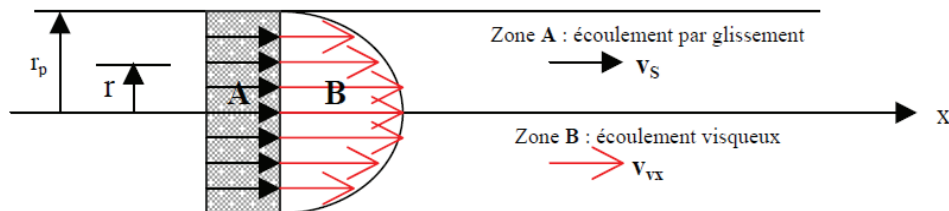


Figure 3.2 – Profil des vitesses d'un gaz dans un capillaire sous l'effet d'un gradient de pression [LAGHACHA, 06].

La contribution de ce phénomène dans un écoulement total du gaz, qui est indépendant de la viscosité du fluide, devient négligeable lorsque le diamètre des capillaires est très supérieur au libre parcours moyen¹⁴ des molécules de gaz. Cependant, sa contribution est d'autant plus significative que le rayon du tube capillaire ou la perméabilité du milieu poreux sont faible.

La vitesse locale du gaz dans un tube capillaire peut être calculée par la somme de la vitesse locale d'écoulement due à la viscosité $v_{vx}(r)$ et la vitesse locale d'écoulement due au glissement v_s . Considérant l'équation de Navier-Stokes dans un tube capillaire en coordonnées cylindriques, la vitesse du gaz sur une section droite est fonction de sa coordonnée radiale r , et est égale à sa composante axiale $v_{gx}(r)$ telle que :

$$v_{gx} = -\frac{dP}{dx} \left[\frac{1}{4\mu} (r_p^2 - r^2) + v_s \right] = v_{vx} + v_s \quad (3.9)$$

Où, r_p est le rayon de pore, μ distingue la viscosité absolue et P la pression de fluide à l'abscisse x .

L'écoulement visqueux agit sur tout le volume du capillaire, ou toute la section droite considérée, alors que, cet effet de glissement agit sur la surface intérieure du capillaire ou sur le périmètre de la section considérée. Pour des conditions de température et de pression données, v_s dépend de la variable géométrique r_p , tandis que, v_{vx} dépend de la variable géométrique r_p élevée au carré.

ii) A l'échelle de la structure poreuse

A l'échelle de la structure poreuse et pour le cas d'un écoulement de gaz, la loi de Darcy ne peut être directement appliquée à cause du caractère non purement visqueux de l'écoulement ainsi de la compressibilité du gaz. En écoulement laminaire d'un fluide compressible qui régit par l'application d'un gradient de pression aux bornes d'un échantillon, nous pouvons calculer, à l'état d'équilibre, un débit de sortie du fluide Q_s (m^3/s). Ce débit permet de calculer sa vitesse de sortie V_{Sortie} (m/s) donnée par l'expression (3.10) [PICANDET, 01]. Les pressions P_E et P_S en (Pa) sont respectivement les pressions appliquées à l'entrée et à la sortie d'un échantillon d'épaisseur L en (m):

$$V_{Sortie} = \frac{K}{2L\mu} \frac{(P_E^2 - P_S^2)}{P_S} \quad (3.10)$$

Où K en (m^2) la perméabilité du matériau et μ en (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide.

Lorsque le matériau n'est pas saturé, la perméabilité K (m^2) au gaz dépend du degré de saturation en eau, par conséquent on peut l'écrire par la relation suivante :

$$K = k_{INT} \cdot k_r(St) \quad (3.11)$$

¹⁴ Le libre parcours moyen des molécules de gaz correspond à la distance parcourue par une particule entre deux collisions intermoléculaires consécutives, cette distance dépend de la pression et de la température

Où $k_r(St)$ est un coefficient de perméabilité relative au fluide qui est fonction du degré de saturation en eau St , et k_{INT} en (m^2) est la perméabilité intrinsèque du matériau.

iii) Perméabilité intrinsèque dans le cas d'un écoulement laminaire

La perméabilité obtenue sous un gradient de pression donné dans le cas d'un fluide compressible dépend de ce gradient de pression. Cette perméabilité est donc une perméabilité apparente. La détermination de la perméabilité intrinsèque, qui dépend de la structure poreuse du matériau, se fait généralement, en écoulement laminaire, par l'approche de Klinkenberg.

L'approche de Klinkenberg [KLINKENBERG, 41] permet de caractériser le phénomène de glissement du fluide aux parois des pores dans un milieu poreux. La détermination de la perméabilité intrinsèque k_{INT} se fait en fonction de la perméabilité apparente K_A (m^2) et de la pression moyenne (P_m) en (Pa) entre les faces amont et aval de l'échantillon par l'expression 3.12 [PERRATON, 92] :

$$K_A = k_{INT} \beta \frac{1}{P_m} + k_{INT} \quad (3.12)$$

Où : β en (Pa) est un facteur de glissement du gaz et $\frac{1}{P_m} = \frac{2}{(P_E - P_S)}$ en (Pa^{-1}) calculée en fonction des pressions appliquées à l'entrée et à la sortie d'un échantillon.

La figure 3.3 nous montre la perméabilité apparente K_A en fonction de l'inverse de la pression moyenne. L'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées nous donne la perméabilité intrinsèque k_{INT} . En d'autres termes¹⁵, la perméabilité intrinsèque d'un béton soumis à un écoulement laminaire peut être déterminée par une extrapolation des perméabilités apparentes obtenues par la mesure selon la loi de Darcy pour une pression moyenne qui tend vers l'infinie. Cependant, Cette perméabilité intrinsèque reste une estimation qui ne sera vérifiée que si l'on suppose qu'aucun autre phénomène n'affecte l'écoulement du gaz à travers l'échantillon à part celui de Klinkenberg.

Pour les matériaux cimentaires très poreux les valeurs que l'on trouve pour la perméabilité intrinsèque aux gaz et aux liquides sont de même ordre de grandeur, par contre, lorsque la porosité diminue, la perméabilité intrinsèque à l'eau est nettement inférieure à la perméabilité intrinsèque au gaz. Un coefficient pouvant atteindre 10^3 entre les deux paramètres ainsi mesurés. Le concept de Klinkenberg permet de raffiner la description d'un écoulement par glissement mais ne suffit pas pour expliquer les écarts importants qui existent [PERRATON, 92]. Selon le même auteur, Ces écarts dus aussi à la texture extrêmement fine des matériaux cimentaires pour lesquels la notion de perméabilité « intrinsèque » ne peut pas être appliquée. De plus, la viscosité dynamique de l'eau liquide, utilisée dans la loi de Darcy, est sans doute sous estimée dans le cas des matériaux cimentaires, où la viscosité de la solution interstitielle du béton est riche en ions et est donc plus visqueuse.

¹⁵ La signification physique de cette approche est que la perméabilité intrinsèque K_{INT} est la valeur limite de la perméabilité apparente lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide).

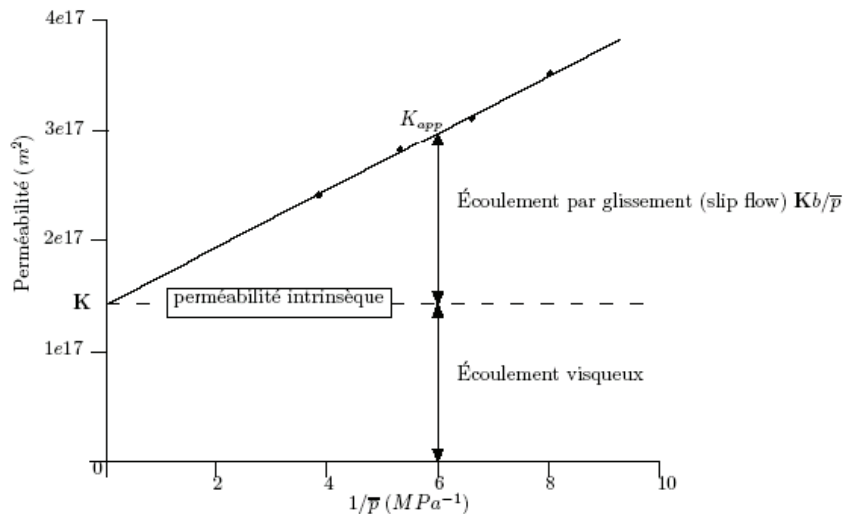


Figure 3.3 – Exemple et interprétation d’un graphe obtenu à partir des mesures expérimentales de perméabilité selon l’approche de Klinkenberg [PERRATON, 92].

iv) Écoulement de diffusion de surface

Ce phénomène, qui dépend de la pression dans le milieu poreux, est observé en début d’écoulement où certain molécules gazeuses entrent en collision avec les parois des pores, restent ainsi adsorbée un certain temps et se désorbent par la suite [CARMAN, 56]. Ce gradient de concentration de la phase gazeuse qui reste adsorbée à la surface des pores, même quand l’écoulement est stabilisé sous un gradient de pression, donne lieu à un écoulement additionnel, dit, écoulement de diffusion de surface. Cependant, l’influence de cet effet sur le débit permanent est souvent négligée du fait du faible volume de cette couche adsorbée par rapport au volume poreux total [PERRATON, 92].

3.2.2 Techniques de mesure au laboratoire

a) Perméabilité à l’eau liquide

La méthode la plus simple pour mesurer la perméabilité à l’eau expérimentalement, dans le cas des bétons perméables voire très perméables, consiste à saturer en eau une éprouvette, à imposer un gradient de pression progressivement croissant par palier et à mesurer le débit de fluide la traversant pendant différents paliers de temps. Il convient de signaler que différents dispositifs expérimentaux existent et qu’aucun mode opératoire recommandé par l’ensemble de la communauté scientifique n’a pour l’instant été publié [AFGC, 04].

D’autre part, la mesure directe de la perméabilité à l’eau liquide des bétons faiblement à très faiblement perméables, telle que décrite précédemment, est délicate et difficile à effectuer. En effet, tout d’abord la saturation préalable de l’éprouvette peut s’avérer difficile et une forte pression d’eau liquide est nécessaire pour obtenir des débits mesurables. A titre indicatif, pour les bétons très faiblement perméables, la valeur escomptée pour la perméabilité à l’eau liquide peut être inférieure à 10^{-21}m^2 , or les perméamètres courants permettent

d'exercer des différences de pression allant seulement jusqu'à 10MPa. De ce fait, pour un ordre de grandeur de 10^{-21} m^2 de la perméabilité, une épaisseur d'éprouvette de l'ordre de 5 cm et une saturation complète, la loi de Darcy prévoit une vitesse de filtration de l'ordre du cm/an [AFGC, 04].

Dans la littérature on trouve plusieurs méthodes directes de mesures de la perméabilité avec cet ordre de grandeur et qui nécessite un dispositif expérimental spécial. On peut citer par exemple la méthode développée par EDF¹⁶, utilisant un perméamètre à membrane, où l'échantillon est également soumis à une pression latérale d'étanchéité, et où de l'eau dégazée est utilisée [1]. Avec le même principe, [EL-DIEB et al., 95] ont développé des cellules triaxiales associées à un système de mesure suffisamment précis permettant de mesurer des valeurs de perméabilité à l'eau liquide pour des bétons très faiblement perméables. Il existe également d'autres méthodes qui peuvent être consultées dans la référence [AFGC, 04].

b) Perméabilité au gaz

La méthode la plus utilisée pour déterminer la perméabilité au gaz des bétons est basée sur des mesures au perméamètre. Elle consiste à soumettre l'éprouvette, après un séchage préalable, soit à une charge constante (i.e. un gradient de pression constant), soit à une charge variable. La perméabilité est alors mesurée à partir d'un débit massique de gaz traversant l'éprouvette en régime permanent, en appliquant la loi de Darcy [AFGC, 04].

Dans les deux types de chargement, la perméabilité mesurée est une perméabilité apparente qui dépend de la pression appliquée et de la nature du fluide. Si l'on souhaite déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau, qui dépend que de la structure poreuse, il est nécessaire de réaliser des mesures à différentes pressions, afin de pouvoir effectuer le calcul suivant la méthode de Klinkenberg [PERRATON, 92]. Le gaz le plus couramment utilisé est l'oxygène, mais l'essai peut également être effectué avec tout autre gaz inerte vis-à-vis du matériau cimentaire tel que l'azote ou l'air sec.

Par ailleurs, il existe une autre technique, dite pulse test, qui permet de déterminer la perméabilité, même pour les matériaux très faiblement perméables, avec une relative simplicité de mise en œuvre, ainsi, avec une réduction très significative des temps opératoires¹⁷ [AFGC, 04]. Elle consiste à soumettre un échantillon confiné latéralement à une pression, dite statique, uniforme $P_{\text{amont}}=P_{\text{aval}}$, entre deux réservoirs tampons. Puis, on augmente rapidement la pression coté amont d'une valeur ΔP_0 , qui sera l'amplitude du pulse-test, et on permet l'écoulement du fluide de l'amont vers l'aval via l'échantillon. L'évolution de la pression différentielle est enregistrée à l'aide d'un manomètre de pression différentiel placé entre l'amont et l'aval de l'échantillon. Le confinement de l'échantillon se fait par une membrane sur laquelle est appliquée une pression dite de confinement supérieure à la pression d'injection.

L'écoulement du gaz, qui se fait en régime transitoire, est supposé assez lent et comme une succession de régimes permanents établis. De ce fait, l'écoulement peut être considéré comme laminaire et qui régit par la loi de Darcy. L'évolution de la pression au cours du temps est donnée par l'expression suivante :

¹⁶ Electricité De France

¹⁷ La durée totale du test proprement dit est environ 10 minutes.

$$\Delta P(t) = P_{\text{amont}}(t) - P_{\text{aval}}(t) = \Delta P_0 \exp(-ct) \quad (3.13)$$

Où $P_{\text{amont}}(t)$ et $P_{\text{aval}}(t)$ sont les pressions enregistrées respectivement à l'amont et à l'aval de l'échantillon à un instant t , et c est un paramètre lié au montage de l'appareil. La perméabilité apparente de l'échantillon est donc calculée suivant l'équation suivante :

$$K_A = \frac{c \cdot L \cdot \mu}{P_f \cdot S \cdot \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)} \quad (3.14)$$

Où P_f en (Pa) est la pression d'équilibre obtenue après injection de la surpression (ΔP_0), L en (m) est l'épaisseur de l'échantillon, S en (m^2) est la section de l'échantillon, V_1 et V_2 sont les volumes des réservoirs tampons placés respectivement en amont et à l'aval de l'échantillon en (m^3) et μ en (Pa.s) est la viscosité dynamique du gaz utilisé.

Les mesures obtenues avec cette technique ont une précision meilleure que 5% quand elles sont comparées à des résultats obtenus en régime permanent [AFGC, 04]. Néanmoins, certaines précautions sont à respecter. La température d'essai doit être strictement contrôlée et stable, en particulier si le fluide d'injection est un fluide. Ainsi, il faut traquer les microfuites, car les débits sont liés à l'écart $P_{\text{amont}}(t) - P_{\text{aval}}(t)$, et étalonner rigoureusement l'appareil, avec des matériaux de perméabilité connue (mesurée en régime permanent), pour évaluer avec bonne précision la constante c .

3.2.3 Modélisation de la perméabilité

Les différents modèles existant dans la littérature modélisant la perméabilité peuvent être classés en modèles s'appuyant sur une représentation simplifiée de la microstructure sous forme de réseau de tubes capillaires, et d'autres se basant sur une microstructure construite numériquement.

a) Modèles se basant sur des réseaux de tubes

Les modèles de ce type considèrent une microstructure simplifiée sous forme de réseau de tubes capillaire. Ils considèrent dans la plupart des cas un rayon de pores tel que le modèle de Kozeny-Carman ou celui de Katz-Thompson, ou parfois, une distribution polymodale de la porosité tel que obtenue par porosimétrie au mercure comme dans LEPTIAB. Ce dernier modèle, tient en compte de la tortuosité et de la constrictivité des pores.

i) Modèle de Kozeny-Carman

Kozeny [KOZENY, 27] a développé un modèle des tubes capillaires qui résout les diverses formes de section de tube. Il aboutit à l'équation suivante :

$$K = c_0 \frac{\phi^3}{S_v^2} \quad (3.15)$$

Où S_v est la surface spécifique définie comme l'interface solide-fluide par unité de volume total et \emptyset est la porosité. Lorsque les capillaires ont une section circulaire, la constante c_0 , dite constante de Kozeny, est égale à 0,5. Elle est égale à 0,562 pour un carré et à 0,597 pour un triangle équilatéral. Selon Carman [BEAR, 72], la valeur $c_0=0,5$ permet de représenter au mieux les données expérimentales. Ce modèle est parfois appelé modèle du rayon hydraulique car il reste valable dans le cas où la taille des pores n'est pas unique mais suit une distribution. Dans ce cas, si l'écart type n'est pas trop grand, il suffit de remplacer le rayon r par le double du rayon hydraulique r_h , défini comme le rapport du volume poreux sur la surface mouillée par le fluide.

ii) Modèle de Katz-Thompson

Ce modèle développé initialement pour les roches sédimentaires est basé sur la théorie de la percolation, et applicable aux matériaux cimentaire avec des rapports E/C élevés ($\geq 0,5$) [GARBOCZI, 90]. Il consiste à estimer la perméabilité intrinsèque aux liquides $K_{int}(m^2)$ à partir d'un rayon critique de percolation r_c et de la conductivité électrique :

$$k_{int} = \frac{4}{226} r_c^2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (3.16)$$

Où r_c est le rayon critique correspond au seuil de percolation (i.e. rayon minimum des pores qui sont géométriquement continus (connectés) dans tout le volume de l'échantillon). σ est la conductivité électrique du matériau poreux saturé par un électrolyte (solution interstitielle) de conductivité électrique σ_0 . On peut utiliser aussi une mesure de diffusivité (aux ions de chlore, par exemple) ou de diffusion hydrique basant sur l'équation de NERST-EINSTEIN ($\sigma/\sigma_0 = D/D_0$) [AFGC, 04].

Une extension de ce modèle a été élaborée par [THIERY et al., 03] qui permet de prédire la perméabilité intrinsèque des pâtes de ciment à partir des seuls renseignements fournis par la porosimétrie au mercure. La méthode est fondée sur la séparation du réseau poreux en deux classes de canaux suivant le principe suivant : on se donne r une taille de pore supérieure à r_c et on considère que tous les pores de rayon supérieur à r ont une conductance fixée correspondant à celle d'un pore cylindrique de rayon r . Les auteurs postulent alors les formes suivantes pour les conductances hydraulique $g_h(r)$ et électrique $g_e(r)$ de l'ensemble du réseau poreux :

$$g_h(r) = \emptyset \frac{1}{89} \frac{L}{r_c} r S(r) \quad (3.17)$$

$$g_e(r) = \sigma_0 \emptyset \frac{L}{r_c} r S(r) \quad (3.18)$$

Où \emptyset est la porosité totale du matériau, $S(r)$ est la fraction volumique de pores connectés à l'amas infini de rayon inférieur r . $S(r)$ est nulle si $r \geq r_c$ et $S(0)=1$. L caractérise la taille de l'échantillon. Ces fonctions g_e et g_h constituent des bornes inférieures des conductances réelles du matériau. L'approche proposée consiste à maximiser ces conductances pour se rapprocher au mieux des valeurs réelles. On retient ainsi la valeur r_h (respectivement r_e) qui maximise

$r^3S(r)$ (respectivement $rS(r)$). Au final, la perméabilité et la conductivité électrique sont minorées par les expressions suivantes de perméabilité intrinsèque k_{int} et de conductivité σ :

$$k_{int} = \frac{g_h(r_h)}{L} = \emptyset \frac{1}{89} \frac{r_h}{r_e} r_h^2 S(r_h) \quad (3.19)$$

$$\sigma = \frac{g_e(r_e)}{L} = \sigma_0 \emptyset \frac{r_e}{r_c} S(r_e) \quad (3.20)$$

iii) Modèle de AÏT-MOKHTAR

[AIT-MOKHTAR et al., 99] a développé un modèle permettant le calcul de la perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires possédant une distribution poreuse multimodale en se basant sur des données expérimentales de porosimétrie au mercure. La modélisation proposée repose sur des hypothèses simplificatrices. Le milieu poreux, assimilé à un milieu périodique, est constitué de canaux cylindriques contigus de longueurs L mais de rayons de pores différents (r_p). L'écoulement dans chaque canal est conforme à un écoulement de type Poiseuille. Pour une porosité polymodale, N taille de pores, la perméabilité est donnée par l'équation suivante :

$$k_{INT} = \sum_{j=1}^N e^{6\xi_j^2} \frac{\emptyset_{pj} r_{pmj}^2}{8} \quad (3.21)$$

Où \emptyset_{pj} est la porosité partielle du matériau relative à un mode poral du matériau.

La porosité totale du matériau est donnée par la relation (3.22).

$$\emptyset = \pi n_{p_0} r_{pm}^2 e^{2\xi^2} \quad (3.22)$$

Avec n_{p_0} est le nombre de pores par unité de surface, ξ est un paramètre adimensionnel de localisation. En se servant des résultats des essais de porosimétrie au mercure et en les combinant avec l'équation (3.22), les paramètres n_{p_0} , ξ et r_{pm} sont donnés par les expressions suivantes :

$$\xi = \frac{\emptyset}{\alpha \sqrt{2\pi}} \quad (3.23)$$

$$r_{pm} = \frac{r_{p_{max}}}{e^{2\xi^2}} \quad (3.24)$$

$$n_{p_0} = \frac{\emptyset}{\pi r_{pm}^2 e^{2\xi^2}} \quad (3.25)$$

Un deuxième modèle est développé par la suite pour tenir compte de la tortuosité τ ainsi que de la constrictivité en porosité bimodale [AIT-MOKHTAR et al., 02] et polymodale [AMIR et al., 05], telle qu'obtenue grâce aux essais de porosimètre au mercure.

La tortuosité s'écrit :

$$\tau = \frac{l_n}{l} \sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in}} \quad (3.26)$$

La porosité du matériau est donnée par l'équation (3.27)

$$\emptyset = 3\tau \frac{S_n}{l^2} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_{in} q_{in}}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in}}} \quad (3.27)$$

Avec: $m_{ij} = \frac{S_j}{S_i}$ et $q_{ij} = \frac{l_j}{l_i}$

Où S_i et S_j en (m^2) sont les sections respectives des pores i et j avec $S_i > S_j$ si $i < j$. l_i et l_j en (m) sont respectivement les longueurs des pores i et j .

La perméabilité intrinsèque sera exprimée par l'expression (3.28) :

$$k_{INT} = \frac{\delta \emptyset}{24\tau^2} r_n^2 \quad (3.28)$$

Avec δ est le facteur de constrictivité définie par l'équation (3.29):

$$\delta = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in}} \right)}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_{in} q_{in}} \right) \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_{in}^2}{q_{in}} \right)} \quad (3.29)$$

La difficulté majeure réside, pour l'utilisation de ce modèle, dans la détermination des porosités partielles qui peut être assez délicate car il faut les lire sur la courbe de distribution poreuse.

b) Modèles se basant sur des microstructures construites numériquement

Dans cette partie nous allons nous intéresser à quelques méthodes utilisées pour modéliser la perméabilité d'une pâte de ciment et du béton en se basant sur des microstructures générées numériquement par les différentes approches existantes.

i) Pâte de ciment

• Approche continue

Dans le cas des microstructures construites numériquement par une approche continue, tel que le modèle HYMOSTRUC3D ou bien IPKM, le système poreux obtenu après hydratation est caractérisé par une transformation en un réseau de tubes cylindriques en contact (figure 3.4). Cette transformation est analytique, ce qui permet de décrire une large gamme de tailles de pores sans limite de résolution.

Pour déterminer la perméabilité, deux lois sont considérées, la loi de Hagen-Poiseuille à l'échelle du tube et celle de Darcy à l'échelle macroscopique. Les conditions aux bords sont périodiques, les tubes peuvent traverser une face pour continuer sur la face opposée (figure 3.5). Dans ce cas de figure, les tubes traversant plusieurs faces ou une face perpendiculaire aux flux macroscopique sont éliminés car ils ne peuvent contribuer à la perméabilité. En effet, l'eau peut passer seulement par les faces perpendiculaires à la direction choisie et que les autres faces sont fermées.

En considérant l'écoulement d'un fluide incompressible, le principe de la conservation de la masse (i.e. la somme des flux entrants et sortants doit être nulle à chaque nœud) nous permet d'obtenir un système d'équation linéaire sur les pressions aux nœuds. La connaissance du champ de pression en chaque nœud permet de calculer les débits à la sortie de chaque capillaire. Le débit total à la sortie du réseau égal à la somme des débits élémentaires sortants. La perméabilité intrinsèque (m^3) du système peut alors être déterminée par la loi de Darcy.

Les résultats obtenus par cette approche montrent clairement que les perméabilités des pâtes de ciment hydratées sont grandes que les valeurs expérimentales. Selon [PIGNAT et al., 05] [YE et al., 06], cette sur-estimation de la perméabilité est causée, d'une part, par la surface spécifique considérée dans les simulations, et surtout, la taille minimale des grains de ciment dans le mélange initial, et d'autre part, par la non considération de la rugosité des pores et du retrait d'auto-dessiccation qui ferme les petits pores.

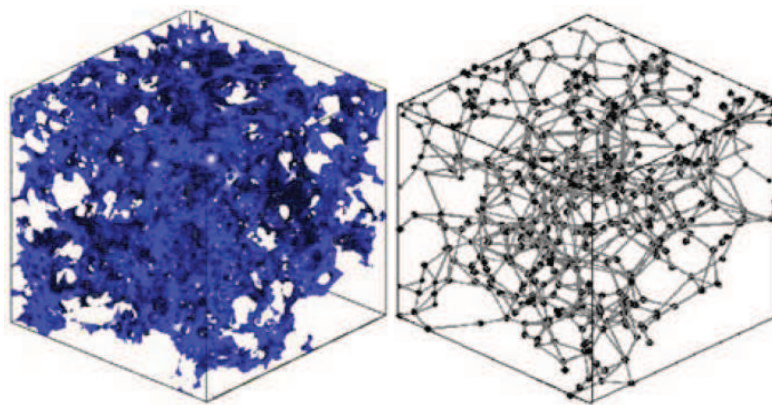


Figure 3.4 – Simulation de la structure poreuse et le réseau de pores par HYMOSTRUC3D [YE et al., 06].

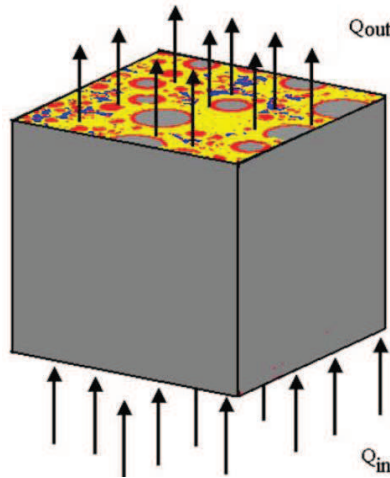


Figure 3.5 – Conditions aux limites appliquées au réseau capillaire [YE et al., 06].

- **Approche par Pixel**

Le NIST a développé un code pour le calcul de la perméabilité à partir des images de microstructures générées à l'aide de CEMHYD3D, ou tout type d'image en 3D, tel que, les images obtenues par tomographie [BENTZ et al., 07]. La figure 3.6 donne un exemple d'une microstructure générée avant hydratation et la structure poreuse obtenue. Dans le cas d'un fluide incompressible pour un faible nombre de Reynolds, l'écoulement est gouverné par les équations de Stokes :

$$\begin{cases} \mu \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p \\ \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \\ \mathbf{v} = 0 \text{ sur l'interface fluide solide} \end{cases} \quad (3.30)$$

Où μ et \mathbf{v} sont respectivement la viscosité dynamique et la vitesse d'écoulement du fluide, p est la différence de pression entre deux facettes parallèles constituant l'amont et l'aval de l'écoulement, pour les quatre facettes restantes, une condition de non glissement est considérée (vitesse nulle). A l'interface solide/pore, nous appliquons également une vitesse nulle. Les opérateurs ∇^2 , ∇ et $\nabla \cdot$ désignent respectivement le Laplacien, le gradient et la divergence.

Cette application, dit Kstokes, se base sur la résolution des équations de Stokes directement dans l'image en 3D, pour cela, une discrétisation de type volume fini est considérée. Ce type de discrétisation correspond exactement à la discrétisation de la géométrie de la structure, évitant ainsi un remaillage complet et couteux de l'image. La perméabilité au sens de la loi de Darcy est déterminée par identification à partir du débit du fluide au travers de l'image. La figure 3.7 montre un exemple de visualisation des champs de vitesse et de pression obtenus sur une image 3D. La microstructure générée par CEMHYD3D permet d'approcher à un certain degré la géométrie complexe d'une microstructure de pâte de ciment, cependant, la taille minimale des pores est imposée par la taille du voxel qui est de 1 μm . Ceci est loin d'approcher la taille réelle des pores capillaires.

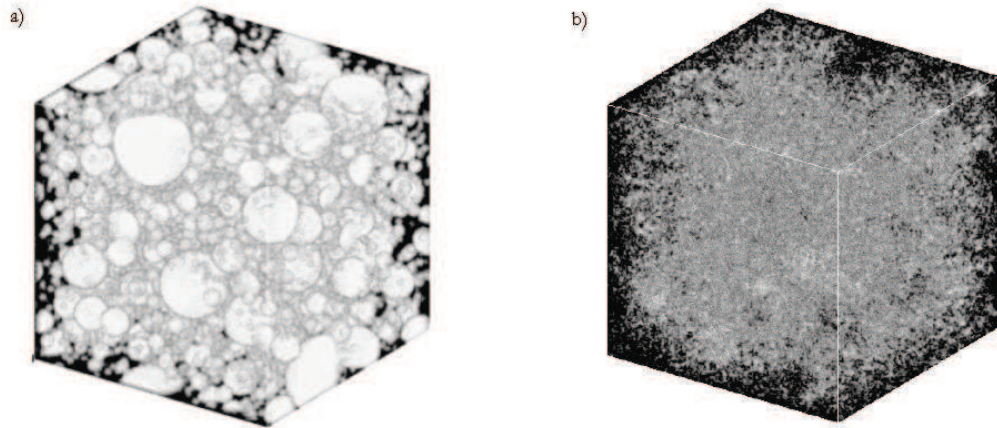


Figure 3.6 – Pâte de ciment générée par CEMHYD3D a) Distribution granulaires du ciment avant hydratation b) Distribution porale après hydratation, tirée de [HAMAMI, 09].

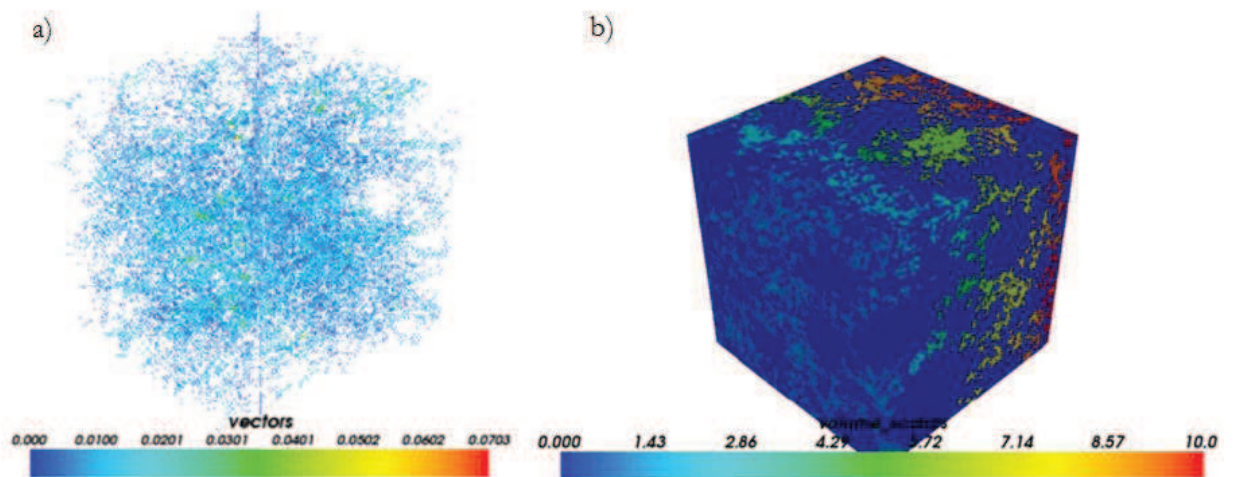


Figure 3.7 – Pâte de ciment générée par CEMHYD3D a) Champs de vitesse b) Pression, tirée de [HAMAMI, 09]

ii) Béton

Dans la littérature, plusieurs arguments sont utilisés pour expliquer l'influence de la proportion de la pâte de ciment sur la perméabilité dans le cas des bétons. Tout d'abord, Si les granulats sont supposés imperméables comparés à la pâte, le coefficient de perméabilité diminue avec la diminution de la proportion de la pâte. De plus, l'ajout de granulats dans la pâte allonge le chemin d'écoulement en créant une tortuosité. Ainsi, la présence de l'ITZ autour des granulats engendre une microstructure poreuse différente de celle de la pâte pure.

Pour prendre en compte tous ces paramètres, [HAMAMI, 09] a proposé la formule 3.31 pour calculer la perméabilité d'un mélange ($K_{p\%}$) en (m^2) ayant une proportion de pâte égale à p en (%), en se basant sur les travaux de [CARE, 03].

$$K_{p\%} = \left(\frac{2p}{300-p} \right) \left(1 + \alpha \frac{P_{ITZ}}{p} \right) K_{100\%} \quad (3.31)$$

Où $K_{100\%}$ est la perméabilité de la pâte pure en m^2 , α est un paramètre calé sur les données expérimentales et qui dépend des propriétés de l'ITZ.

P_{ITZ} peut être évaluée en utilisant le modèle géométrique dit HCSS (cf. Simulation de l'hydratation des pâtes de ciment et bétons). Elle est en fonction de la proportion volumique de granulats dans le matériau (p_{agg}), de l'épaisseur de l'ITZ (t_{ITZ}) et de la proportion volumique de pâte sans ITZ ($ev(t_{ITZ})$) [GARBOCZI et al., 97]:

$$P_{ITZ} = 1 - p_{agg} - ev(t_{ITZ}) \quad (3.32)$$

Pour les faibles proportions de pâte, quelques auteurs observent une augmentation des propriétés de transfert lorsque la proportion de pâte est inférieure à 50% et expliquent ce phénomène par la percolation des ITZ [YANG et al., 03]. Cependant, plusieurs auteurs ne sont pas en accord avec ce raisonnement. En particulier, [CARE, 03][GARBOCZI et al., 95][GARBOCZI et al., 96][GARBOCZI et al., 97][HAMAMI, 09] ont observé que les propriétés de transfert sont principalement influencées par le ratio entre les propriétés de transfert de l'ITZ et celle de la pâte pure. Ainsi, les résultats qu'ils obtiennent avec leurs simulations numériques ne font pas apparaître de brusque variation du coefficient quand la proportion de pâte est inférieure à un certain seuil.

iii) Approche Multi-Echelle

[GRONDIN, 05] a utilisé une approche multi-échelle pour simuler la perméabilité d'une pâte de ciment et du béton en couplant le module Béton Numérique avec la méthode des modules effectifs. La caractérisation de la perméabilité avec une telle approche nécessite la connaissance de la perméabilité de ses constituants. Les différentes phases solides et poreuses du volume représentatif sont supposées perméables à un fluide de viscosité μ et de densité volumique ρ . Les phases sont caractérisées par un tenseur de conductivité hydraulique donné par la relation :

$$k_{INT} = \frac{\rho \cdot g}{\mu} k_i \quad (3.33)$$

Où k_i désigne le tenseur de perméabilité intrinsèque de la phase considérée. Sous l'action d'un gradient de pression homogène G imposé au volume élémentaire représentatif, les champs de vitesse v et de potentiel hydraulique ϕ_h locaux doivent satisfaire le problème cellulaire suivant :

$$\begin{cases} \operatorname{div}(v(y))=0 & y \in V \\ v(y)=-k \cdot \operatorname{grad}(\phi_h(y)) & y \in V \\ \langle \operatorname{grad}(\phi_h(y)) \rangle_v = \frac{1}{|V|} \int_V \operatorname{grad}(\phi_h(y)) dy = G \end{cases} \quad (3.34)$$

La conductivité hydraulique équivalente homogénéisée recherchée k^{hom} est définie comme la relation entre la moyenne des vitesses et la moyenne des gradients de charge. La relation suivante donne la solution du problème cellulaire :

$$V^{\text{hom}} = \frac{1}{|V|} \int_V v(y) dy = -k^{\text{hom}} G = -k^{\text{hom}} \langle \operatorname{grad}(\phi_h(y)) \rangle_v \quad (3.35)$$

Comme en élasticité, sous certaines hypothèses simplificatrices pour la géométrie du VER, ainsi avec une condition aux limites classique, la résolution du problème cellulaire hydraulique devient analytique et des expressions explicites du tenseur de perméabilité équivalent k^{hom} peuvent être données. Les valeurs obtenues avec cette approche donnent une bonne approximation de la perméabilité à l'eau pour des pâtes de ciment et des bétons. Néanmoins, il faut noter que la pâte de ciment retenue pour la simulation des bétons est supposée homogène (cas des BHP).

3.2.4 Paramètres influençant la perméabilité

a) Le rapport E/C

De nombreuses études sur des pâtes de ciment ont confirmé que la perméabilité dépend principalement de la porosité capillaire ainsi que de la taille et de l'interconnexion des pores capillaires [VICHOT et al., 08]. Cette porosité capillaire, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dépend fortement du rapport E/C initial de gâchage. La figure 3.8 montre la variation de la perméabilité d'une pâte de ciment en fonction du rapport E/C et confirme bien le rôle de l'interconnexion des capillaires, ainsi que, la connectivité du réseau capillaire pour des rapports E/C supérieurs à 0,7. Dans ce cas la perméabilité augmente très vite avec cette quantité d'eau de gâchage.

La perméabilité à l'air est particulièrement sensible à la valeur du rapport E/C pendant les sept premiers jours de l'hydratation [DHIR et al., 89]. La figure 3.9 montre l'influence de la durée de cure sur la perméabilité des bétons. On constate que la perméabilité à l'air est réduite par un facteur de 10 lorsque le rapport E/C passe de 0,7 à 0,4 pendant les quatre premiers jours. Cette diminution peut être expliquée par la dépercolation du réseau poreux. Les temps pour parvenir la dépercolation des pores capillaire étant plus importants pour des rapports E/C élevés. Pour diminuer la perméabilité des bétons il convient donc de diminuer le rapport E/C et de soigner la cure [VICHOT et al., 08].

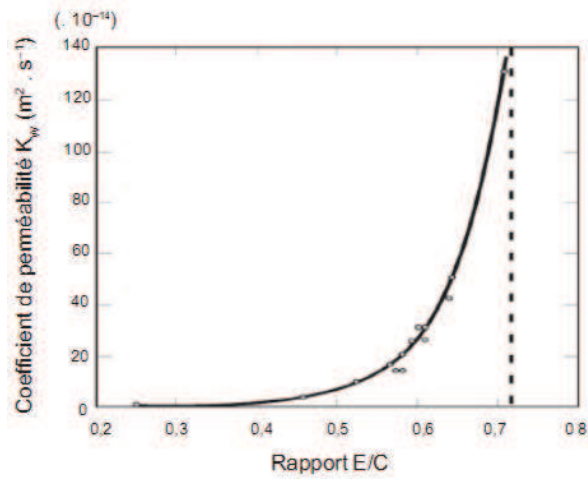


Figure 3.8 – Relation entre le coefficient de perméabilité à l'eau des pâtes de ciment totalement hydratées et le rapport E/C, [POWERS et al., 54].

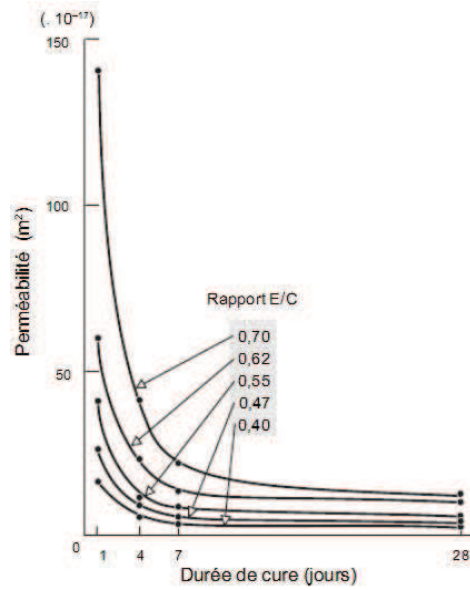


Figure 3.9 – Influence de la durée de cure sur la perméabilité au gaz de bétons gâches à différents teneurs en eau, [DHIR et al., 89].

b) Les granulats

Plusieurs auteurs signalent que l'apparition d'une zone de transition granulats/pâte favorise la pénétration des liquides donc une augmentation de la perméabilité. Ceci serait vrai si cette zone de transition, moins dense que celle de la pâte pure, étaient interconnectées. D'autres effets produits par la présence du granulat ont été mentionnés par [HERMIDA, 08] :

- Si la porosité est élevée au voisinage des granulats par effet de parois, la pâte est plus dense dans la région extérieure des auréoles de transition, ce qui produirait une diminution de la perméabilité.
- Les granulats, plus ou moins perméables que la pâte, agissent comme des obstacles rendant l'avancement du flux difficile. Dans le cas des granulats plus perméables que la pâte (15% d'adsorption), les bétons sont encore moins perméables. Ce mécanisme est justifié par la présence de l'eau dans les granulats (saturé au préalable) qui a contribué à l'hydratation du ciment environnant.
- Le module d'élasticité des granulats est en général plus grand que celui des pâtes de ciment. Donc quand la pâte de ciment se déforme ou rétrécit, une microfissure est générée. Elle peut être interconnectée donc favoriser les écoulements de fluide.

L'influence de ces différents effets sur la perméabilité est a priori incertaine. Les données expérimentales, peu nombreuses, montrent que les perméabilités des bétons et des mortiers préparés avec le même rapport E/C et des granulats peu poreux sont du même ordre de grandeur [LOBET, 03]. Concernant l'effet de la taille maximale des granulats sur la perméabilité des bétons, et pour un D_{max} variant de 10 à 20 mm, il n'y a pas de variation significative de perméabilité aussi bien pour des bétons courants que pour des bétons à hautes performances [VICHOT et al., 08].

c) Ajouts minéraux

Pour évaluer l'effet des ajouts minéraux sur la perméabilité, le choix d'un même rapport E/C comme base de comparaison est nettement moins pertinent. En effet, dans un béton avec ajout, le ciment ne représente qu'une partie du liant, et le liant lui-même peut avoir des propriétés variables selon la proportion d'addition. La comparaison entre un béton contenant des additions minérales avec un béton qui ne contient pas doit se faire à résistance à la compression constante [VICHOT et al., 08].

Les quelques résultats de perméabilité, qui existent dans la littérature, et qui prennent en compte la résistance à la compression comme base de comparaison confirme ce choix. Et on obtient fréquemment des perméabilités un peu plus faibles pour une même résistance dans les bétons utilisant des cendres volantes par exemple. Cet effet peut aussi se justifier par le raffinement et la segmentation de la porosité capillaire. Cependant, l'addition de fillers de calcaire ne modifie pas la perméabilité par rapport à un béton au ciment Portland [ISMAIL, 06].

L'allongement de la durée de cure est très bénéfique pour les bétons avec ajouts, la perméabilité est réduite d'un facteur 6 à 7 avec un CEM II/B (30% de cendres volantes) ou

un CEM III/A (avec 60% de laitier) [POMEROY, 87]. Ce résultat s'explique par la faible hydraulicité des laitiers de haut-fourneau, comparée à celle du clinker, et par la relative lenteur de la réaction pouzzolanique des centres volants [VICHOT et al., 08].

d) L'état hydrique

La perméabilité aux gaz dépend fortement de son état de saturation. La perméabilité aux gaz d'une éprouvette de béton augmente quand le taux de saturation en eau moyen diminue [BAROGHEL-BOUNY et al., 02a]. Ceci est dû au fait que les gaz ne peuvent passer pratiquement que par les pores qui ne sont pas saturés. La figure 3.10 montre les fortes évolutions de la perméabilité intrinsèque en fonction du taux de saturation pour le cas d'un béton ordinaire [VILLAIN et al., 01]. De même, Parrott [PARROTT, 94] a étudié la variation de la perméabilité à l'air de bétons en fonction de l'humidité relative de conservation. Il a constaté que, dans le domaine $HR = 20-60 \%$, la perméabilité varie relativement peu. Au contraire, au-delà de $HR = 60 \%$, la perméabilité varie d'un ordre de grandeur important et cette variation est d'autant plus rapide que le béton est perméable.

Concernant la perméabilité relative à l'eau liquide, des expressions analytiques sont proposées dans la littérature pour exprimer les variations de la perméabilité relative à l'eau liquide k_r en fonction du taux de saturation S_t (voir les travaux de [VAN-G, 80]). La figure 3.11 présente la variation de la perméabilité à l'eau liquide en fonction du taux de saturation. Pour $S \leq 40 \%$, la perméabilité relative s'annule car dans ce domaine la phase liquide est discontinue (i.e. formation d'îlots liquides dans le réseau poreux). Le transport en phase liquide suivant la loi de Darcy est alors négligeable. Dans le domaine $S > 80 \%$, quand S croît, l'augmentation de la perméabilité relative est très importante.

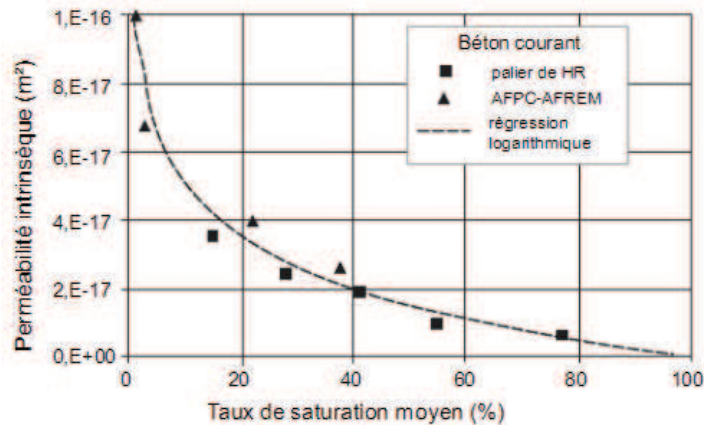


Figure 3.10 – perméabilité intrinsèque en fonction du taux de saturation moyen pour un béton courant [VILLAIN et al., 01].

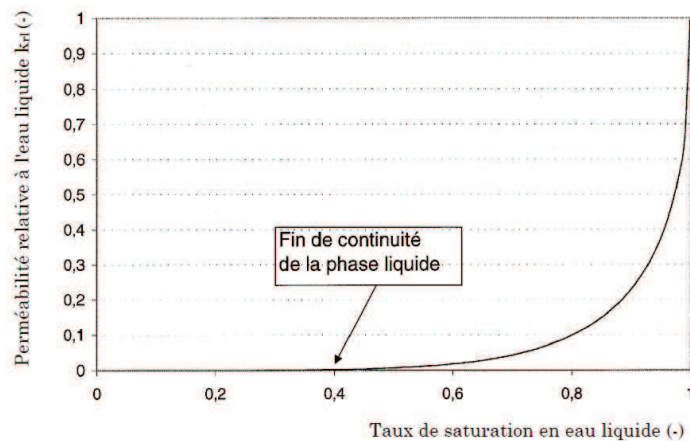


Figure 3.11 – Perméabilité relative à l'eau liquide k_r calculée en fonction du taux de saturation en eau liquide, pour un béton ordinaire [BAROGHEL-BOUNY et al., 01].

c) Fissuration

L'apparition des fissures, de différentes origines, dans un matériau initialement peu perméable modifie significativement ses propriétés de perméation. Sous un chargement mécanique en compression, [KERMANI, 91] a constaté que la perméabilité évolue peu et parfois diminue avant un seuil de 40% de la charge maximum, puis augmente très significativement (facteur de 100 à 1000) après ce seuil. La diminution est attribuée à la fermeture initiale des pores et des microfissures préexistantes, alors que, l'augmentation est essentiellement liée à l'ouverture sous charge des microfissures. En effet, seule une fissuration créée en post-pic a une influence sur la perméabilité après déchargement car les fissures sont localisées et ne se ferment pas totalement après le déchargement.

Pour le cas d'un chargement mécanique de traction. Des essais sur des éprouvettes montrent que durant la phase élastique du matériau, la perméabilité n'évolue pratiquement pas, puis elle augmente rapidement avec l'initiation de la fissuration [GERARD, 96]. Une fois que les fissures se sont localisées, une décharge totale conduit à une perméabilité résiduelle plus élevée que la perméabilité initiale. L'effet de la température sur la perméabilité a été étudié par [JOOSS et al., 02]. Les auteurs ont trouvé que la perméabilité augmente entre 13-62% quand la température est augmentée de 20 à 50 °C, puis de 3-55% additionnels quand la température atteint 80°C. Cette augmentation de perméabilité, en fonction du type de béton, est due à l'apparition de micro-fissures qui favorise ainsi la connectivité du réseau poreux.

De plus, d'après plusieurs études, une diminution de la perméabilité à l'eau avec le temps dans le cas d'échantillons fissurés est observée. Selon [EDVARSDEN, 99], cette réduction est due à la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3) dans les fissures. Ce phénomène, dit de cicatrisation, induit une diminution du taux de l'écoulement d'eau de 20%.

3.3 La diffusion ionique

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire. S'il existe une différence de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré, orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée jusqu'à ce qu'il y ait équilibre des concentrations [VICHOT et al., 08]. La cinétique de diffusion est théoriquement indépendante de la taille des vides (pores ou fissures) [AFGC, 04]. Les transports par diffusion peuvent intervenir sous deux formes : en phase liquide ou en phase gazeuse.

La diffusion en phase liquide concerne le transport des espèces ioniques en solution dans la phase aqueuse interstitielle, elle intervient par exemple lors de la diffusion des chlorures dans le béton ou lors de l'attaque du béton par les sulfates de l'eau de mer. La diffusion en phase gazeuse des particules, à l'état atomique ou moléculaire, se produit généralement dans l'air contenu dans les pores ou les fissures du matériau. Elle concerne la pénétration de gaz agressif pour le béton ou pour ses armatures tels que le gaz carbonique ou l'oxygène.

Dans cette partie nous allons tout d'abord présenter quelques notions générales sur le transport ionique. Puis, nous décrivons les différentes méthodes de mesure du coefficient de diffusion au laboratoire soit par diffusion naturel ou bien par migration sous champ électrique. En suite, un état de l'art et une classification des différentes approches existantes dans la littérature simulant le transfert ionique sont présentés. En fin, nous étudierons quelques facteurs influençant la diffusion des matériaux cimentaires.

3.3.1 Notions générales sur le transport ionique

a) Diffusion dans un milieu poreux - Coefficient de diffusion effectif

Dans un milieu poreux, le transport par diffusion d'une espèce est lié au gradient de sa concentration dans la phase support où elle diffuse (par exemple, l'air pour le CO₂ atmosphérique ou la solution interstitielle pour une espèce ionique). Supposant une solution idéale, c'est-à-dire infiniment diluée, il est possible de négliger les interactions électrochimiques, ce qui permet d'exprimer le flux diffusif des ions $J_{e,x}$ qui traverse le matériau dans la direction x par la première loi de Fick:

$$J_{e,x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.36)$$

Où c est la concentration de l'espèce considérée et D_e (m²/s) est le coefficient de diffusion effectif. Ce dernier dépend de l'espèce diffusante, de la phase support, de la structure poreuse du matériau et de la température. Il dépend aussi de l'état de saturation.

Dans la littérature on trouve des modèles physiques qui relient le coefficient de diffusion effectif D_e d'une espèce donnée au coefficient de diffusion D de ce même espèce dans la phase qui remplit les pores en introduisant le paramètre de constrictivité δ qui prend compte les effets de la variation de section des pores.

$$D_e = \frac{\delta p_0}{T} D \quad (3.37)$$

Avec p_0 est la porosité ouverte et T la tortuosité. Cette relation est analogue à celle de Nernst-Einsten qui définit le facteur de formation F ($F = \frac{\sigma}{\sigma_e} = \frac{D}{D_e}$) et montre clairement que, contrairement au cas de la perméabilité, la taille des pores n'a pas d'influence sur les propriétés de transport par diffusion.

b) La cinétique de pénétration d'une espèce par diffusion - Coefficient de diffusion apparent

La première loi de Fick décrit la variation de la concentration dans l'espace. En tenant compte de la loi de conservation de la masse, on obtient la seconde loi de Fick qui permet de décrire la variation de la concentration dans le temps et dans l'espace :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.38)$$

En condition saturée du milieu poreux par la phase support, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J_{e,x}}{\partial x} \quad (3.39)$$

Où C est la concentration de l'espèce diffusante par unité de volume de matériau. Ce dernier étant saturé, on peut relier la concentration C à la concentration c dans la phase support grâce à la relation $C = p_0 c$ si tout le constituant diffusant est contenu dans cette phase support. Cette hypothèse correspond au cas où le constituant considéré est inerte vis-à-vis de la phase solide. En exprimant le flux effectif par la première loi de Fick, on obtient la deuxième loi de Fick appliquée au matériau poreux non réactif :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{p_0} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.40)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion apparent du matériau. L'intégration de l'équation précédente permet de déterminer le profil de pénétration $c_{(x,t)}$ de l'espèce considérée dans le matériau.

Dans le domaine de durabilité des matériaux cimentaires, les espèces que l'on considère réagissent souvent avec le solide. Lorsque les chlorures diffusent dans le béton et réagissent avec les constituants du ciment on obtient un complexe à base de chlorures aussi connu sous le nom de sel de Friedel. La carbonatation du béton est due, ainsi, à la pénétration du dioxyde de carbone. En effet, ces réactions retardent la pénétration des espèces dans le béton et les lois précédentes doivent être modifiées.

L'équation (3.39) peut être réécrite en considérant que la concentration totale en espèce diffusante C est la somme de deux termes C_l et C_f , respectivement les concentrations

de l'espèce diffusante à l'état libre dans la phase support (en mole/m³ de solution) et à l'état fixé par le solide (en mole/kg de solide). L'équation 3.40 s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D_e}{p_0 + (1-p_0)q_s \frac{\partial c_{m,f}}{\partial c_1}} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (3.41)$$

Le coefficient de diffusion apparent D_a des milieux poreux réactifs est une grandeur qui dépend du coefficient de diffusion effectif, de la porosité ouverte p_0 mais aussi des interactions par le biais de la quantité $\partial c_{m,f}/\partial c_1$, appelée capacité de fixation et qui est la pente de la courbe $c_{m,f}=f(c_1)$ appelée isotherme d'interactions.

Dans le cas des chlorures, l'isotherme n'étant pas linéaire, et la capacité de fixation peut être obtenue expérimentalement selon les méthodes proposées par exemple par [TANG et al., 93] ou [FRANÇOIS et al., 01], ou encore par le calcul à partir des paramètres de formulation [PAPADAKIS, 00] [PAPADAKIS et al., 02]. D'autre part, il est nécessaire de noter que l'isotherme d'interaction, et par conséquent la capacité de fixation, dépendent de la température [AFGC, 04]. Une partie des chlorures liés à basse température peut être solubilisé lorsque la température augmente.

c) Transport par interactions électrostatiques

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, la solution interstitielle des bétons est fortement concentrée en espèces ioniques. Le transport par interactions électrostatiques prend en compte l'influence de la charge de ces ions autour d'un ion donné. Il inclut, en plus du mouvement gouverné par le gradient de concentration, le transport d'un ion sous l'influence de son gradient électrique. Le flux total est donné par la formule suivante :

$$J_{i,x} = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} - u_i c_i \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (3.42)$$

Où $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ est connu sous le nom de potentiel de membrane, c_i étant la concentration de l'espèce i au point considéré et u_i sa mobilité ionique. Cette dernière est liée au coefficient de diffusion par l'équation de Nernst-Einstein:

$$u_i = \frac{D_i z_i F}{RT} \quad (3.43)$$

En portant cette valeur dans la relation précédente on obtient l'expression généralisée du transport par diffusion, dit l'équation de Nernst-Planck:

$$J_{i,x} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} c_i D_i \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (3.44)$$

Où F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfait et T la température. Dans un milieu poreux, le flux effectif s'écrit de façon analogue par l'expression suivante:

$$J_{e,i,x} = -D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} c_i D_{e,i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (3.45)$$

Enfin, les interactions électriques créées par les autres ions de la solution interstitielle ne sont généralement pas prises en compte lors de la détermination du coefficient de diffusion. Il s'agit d'une simplification où les erreurs commises ne sont pas très importantes, mais elles expliquent des résultats qui seraient inexplicables par la loi de Fick [VICHOT et al., 08].

e) Transport par convection

L'étude du transport par convection est particulièrement importante lorsque la portion de l'ouvrage étudié est soumise à des cycles fréquents de mouillage-séchage. Lors de la période de mouillage, les espèces ioniques peuvent pénétrer dans le matériau par succion capillaire et migrer dans la phase liquide par convection au sein de la zone concernée par les cycles. Les ions migrent ensuite par diffusion dans les zones saturées (ou dans les zones partiellement saturées où le degré de connectivité de la phase liquide le permet). Durant la période de séchage, l'eau s'évapore et quitte par les pores capillaires en contact avec l'air ambiant par évaporation. Comme seule l'eau pure s'évapore, les ions initialement présents en solution demeurent dans la phase aqueuse. Au cycle suivant, il y a encore pénétration d'ions, ce qui vient augmenter davantage la concentration dans le béton. Les cycles répétés de mouillage-séchage peuvent entraîner la pénétration rapide d'agents agressifs, même dans des bétons à hautes performances [NEVILLE, 00]. A titre indicatif, l'humidification d'un matériau sec avec une solution saline durant une journée peut faire pénétrer les chlorures plus profondément que ne le feraient plusieurs mois de diffusion en milieu saturé [BONNET et al., 08].

Le flux d'ions (J_i) au cours du temps est donc égal à la somme des flux de diffusion et de convection (vitesse d'adsorption, gradient de pression) [AFGC, 04]:

$$J_i = D(C) \frac{\partial C_i}{\partial x} + V(C) C_i \quad (3.46)$$

Où C_i est la concentration libre de l'ion considéré, V est la vitesse résultante de l'ion considéré en m/s (vitesse d'absorption, vitesse sous l'action d'un champ électrique, gradient de pression). D_a est le coefficient de diffusion apparent de l'ion considéré en $m^2.s^{-1}$. F est une fonction décrivant l'échange de matière avec le milieu. Elle peut varier dans le temps et l'espace.

Le transport d'un ion i à travers un milieu isotrope suivant des mécanismes de diffusion ou de convection s'écrit:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial (V \cdot C_i)}{\partial x} = F(C) \quad (3.47)$$

Où le premier terme correspond au terme temporel, le 2ième au terme de diffusion (la dérivée seconde), le 3ième au terme de convection (la dérivée première) et le 4ième au terme d'interaction avec la matrice. On note que certains auteurs négligent la diffusion dans le transport ionique lors d'une imbibition. Cette hypothèse au vue des vitesses de propagation semble satisfaisante [BONNET et al., 08].

3.3.2 Techniques de mesure au laboratoire

Le coefficient de diffusion d'un béton peut être évalué par des essais de diffusion simple ou bien par des essais de migration sous champs électrique, en régime stationnaire ou non stationnaire. Ces essais peuvent être réalisés sur des échantillons prélevés in situ ou sur des éprouvettes gâchées en laboratoire. Néanmoins, Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthode de mesure appliquée unanimement par l'ensemble de la communauté scientifique pour déterminer ce coefficient [AFGC, 04].

Les résultats obtenus avec ces différentes méthodes sont très dépendants des conditions d'essai (composition chimique de la solution diffusante, temps de contact,...). Ainsi, il est important de préciser que les méthodes de détermination du coefficient de diffusion en conditions non saturées (état de saturation réelle de la majorité du béton) sont trop peu répandues [AFGC, 04].

a) Essais de diffusion

i) Le coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif peut être directement obtenu à partir d'un essai de diffusion en régime permanent en appliquant la première loi de Fick. L'essai consiste à établir un gradient de concentration constant (ou pression partielle dans le cas des gaz) de part et d'autre d'une éprouvette d'épaisseur L et de mesurer les quantités d'espèce diffusante sortant de l'échantillon. Les concentrations sont maintenues constantes de chaque côté de l'échantillon en renouvelant régulièrement les solutions contenues dans deux compartiments. Le flux est déterminé à partir des quantités d'espèces diffusantes mesurées dans le compartiment aval à l'occasion de chaque renouvellement. La figure 3.12 nous montre le dispositif utilisé. En régime stationnaire, le flux constant est donné par la relation suivante :

$$J_{e,x} = \frac{\Delta Q}{S \Delta t} \quad (3.48)$$

Où ΔQ est la quantité diffusée pendant l'intervalle de temps Δt à travers la section S de l'éprouvette.

Le coefficient de diffusion effectif est calculé selon la relation (3.37). Il s'agit d'une simplification puisque le flux doit s'exprimer en toute rigueur selon la loi de Nernst-Planck (Equation 3.45). Pour utiliser l'équation de Nernst-Planck il faudrait connaître le champ électrique local créé par les autres ions ce qui est compliqué en pratique [VICHOT et al., 08]. Les valeurs obtenues par application de la première loi de Fick dépendent de la concentration dans le compartiment amont et, pour les espèces ioniques, de la nature du contre ion associé. Il s'agit là d'une conséquence de l'approche simplifiée [OLLIVIER et al., 02].

$$D_e = \frac{J_{e,x}}{c_0} L \quad (3.49)$$

Il est à noter que la durée permettant d'obtenir le régime permanent est très longue (A titre indicatif, plus d'un an pour un béton courant de 3 cm d'épaisseur). De ce fait, ces essais sont impraticables pour des matériaux peu poreux.

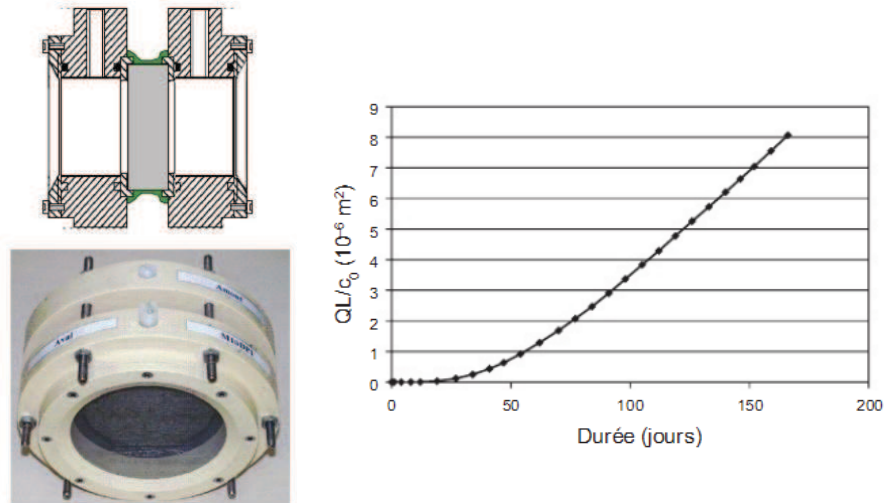


Figure 3.12 – Principe de la mesure du coefficient de diffusion effectif. Essai de diffusion simple, tirée de [VICHOT et al., 08].

ii) Le coefficient de diffusion apparent

Le coefficient de diffusion apparent peut être directement obtenu à partir d'un essai de diffusion en régime non stationnaire en appliquant la seconde loi de Fick et en analysant les profils de concentration obtenus expérimentalement. Pour le cas des chlorures, L'essai consiste à soumettre une éprouvette de béton à une solution saline contenant des chlorures. L'éprouvette est placée dans une enceinte fermée de telle sorte qu'une seule face soit en contact avec la solution saline. Les autres faces sont recouvertes de résine ou de papier aluminium adhésif. La température est maintenue constante ($T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$) [BAROGHEL-BOUNY et al., 02]. La figure 3.13 nous montre le schéma de principe de cette méthode.

A une échéance donnée, l'éprouvette est sortie de l'enceinte et des prélèvements (parallèlement à la surface exposée) sont effectués à diverses profondeurs, afin de récolter des échantillons sous forme de poudre. Les échantillons peuvent être obtenus par grignotage ou sciage-broyage. Les concentrations sont déterminées par les méthodes d'extraction et de dosage totaux et libres [CHAUSSADENT et al., 99].

Le coefficient de diffusion apparent D_a (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) peut être déterminé à partir de l'équation 3.50, solution particulière de la seconde loi de Fick. Cette relation relie la racine carrée de la concentration en chlorures libres à la profondeur :

$$\sqrt{C_{Cl}(x,t)-C_i}=\sqrt{C_s-C_i}\cdot x\cdot\sqrt{\frac{C_s-C_i}{12\cdot t\cdot D_a}}=B\cdot x\cdot A \quad (3.50)$$

Où $C_{Cl}(x,t)$ est la concentration en chlorures libres (g/100g d'échantillon) à une profondeur x et une durée d'essai de diffusion en seconde. C_i est la concentration initiale en chlorures dans le matériau et C_s est la concentration en chlorures à la surface d'une éprouvette de matériau.

Pour obtenir le coefficient de diffusion apparent D_a , il suffit de déterminer graphiquement l'équation linéaire reliant $\sqrt{C_{Cl}-C_i}$ à la profondeur x , à partir des concentrations en chlorures libres. Ainsi à partir de cette équation, la concentration en chlorures à la surface C_s et le coefficient de diffusion apparent D_a peuvent être calculés.

Du fait que l'équation 3.50 est une solution de la seconde loi de Fick qui caractérise une diffusion pure sans interaction chlorures-matrice, le coefficient de diffusion apparent D_a doit être préférentiellement déterminé à partir des concentrations en chlorures libres (plutôt que totaux). Le calcul de D_a à partir des concentrations en chlorures totaux sera réservé au cas où les chlorures libres ne pourraient être quantifiés [BAROGHEL-BOUNY et al., 02]. Néanmoins, cette méthode présente l'avantage de fournir un coefficient dans les conditions naturelles de diffusion et dans un délai raisonnable.

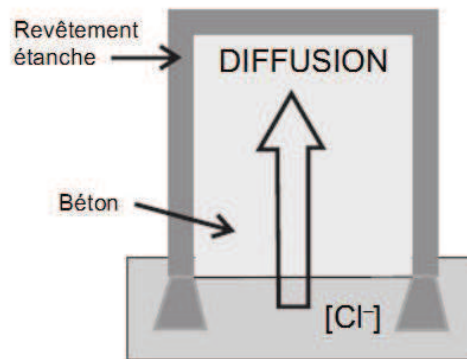


Figure 3.13 – Schéma de principe de la méthode d'immersion [VICHOT et al., 08].

b) Essais de migration sous champ électrique

i) Le coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif peut être déterminé directement à partir d'un essai de migration sous champ électrique en régime stationnaire. Pour évaluer le coefficient de diffusion des chlorures par exemple, l'éprouvette de béton est placée entre deux compartiments (figure 3.14). La solution dans le compartiment de droite sur la figure contient du chlorure de sodium (de concentration c). Une différence de potentiel de l'ordre de 10 V accélère le transfert des chlorures vers le compartiment de gauche. A titre indicatif, le régime permanent pour une éprouvette de béton à hautes performances de 3 cm d'épaisseur est obtenu en quelques jours.

La concentration en chlorures peut être évaluée à partir du dosage des chlorures dans la cellule aval par dosages (analyses chimiques) ou par l'intermédiaire de la conductivité électrique. Cette dernière méthode rend la détermination plus simple et moins coûteuse, mais nécessite l'utilisation d'eau distillée dans la cellule aval et peut s'avérer moins précise. Une autre méthode proposée par [TRUC et al., 00] consiste à évaluer les concentrations à partir de la cellule amont au lieu de la cellule aval. Il présente comme principal avantage d'être rapide, puisque l'on se trouve en régime stationnaire dès le démarrage de l'essai. Elle offre également la possibilité de tester des échantillons déjà contaminés par les chlorures. Le dosage amont peut toutefois se révéler délicat du fait d'une faible variation de la concentration en chlorures en comparaison de la forte concentration initiale [AFGC, 04].

La mesure est basée sur la loi de Nernst-Planck, cependant, on néglige le terme diffusif et on suppose que le terme de la relation de Nernst-Planck n'est dû qu'à la différence de potentiel ΔV appliquée à l'éprouvette d'épaisseur L . Le coefficient de diffusion effectif (D_e) et le flux constant ($J_{e,x}$) sont donnés respectivement par les équations suivantes:

$$D_e = \frac{J_{e,x} \cdot RTL}{cF} \quad (3.51)$$

$$J_{e,x} = \frac{\Delta Q}{S \Delta t} \quad (3.52)$$

Où ΔQ est la quantité traversant l'éprouvette pendant l'intervalle de temps Δt à travers sa section S . En fin, du fait de la simplification adoptée dans le calcul, le résultat obtenu dépend de concentration des solutions ainsi de la différence de potentiel appliquée [VICHOT et al., 08].

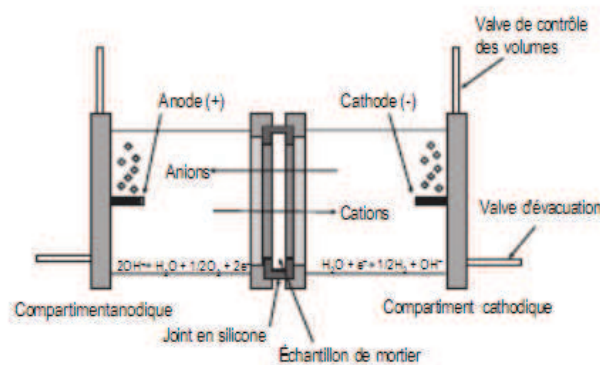


Figure 3.14 – Principe de la mesure du coefficient de diffusion effectif. Essai sous champ électrique, tirée de [VICHOT et al., 08].

ii) Le coefficient de diffusion apparent

Le coefficient de diffusion apparent peut être directement obtenu à partir d'un essai de migration sous champs électrique en régime non stationnaire (figure 3.15). La méthode développée par [TANG et al., 92] est la plus utilisée¹⁸. Elle présente l'avantage de fournir les résultats au bout de 24 heures. La pénétration des chlorures dans l'éprouvette est accélérée par une différence de potentiel. A la fin de l'essai, l'éprouvette est rompue par fendage, et la profondeur de pénétration est mesurée par une méthode colorimétrique (du nitrate d'argent 0,1N+fluorescène¹⁹, par exemple).

La différence de potentiel est choisie de telle sorte qu'à la fin de l'essai, qui dure 24 heures, le front de pénétration des chlorures n'atteigne pas la face de sortie de l'éprouvette. Le réglage de la tension est effectué sur la base de la mesure du courant traversant l'échantillon au début de l'essai. Le coefficient de diffusion apparent est calculé au moyen d'une formule empirique [VICHOT et al., 08]. A la fin, il est important de noter que cette méthode présente quelques inconvénients. D'une part, la valeur de la profondeur mesurée n'est qu'une estimation car il existe des incertitudes sur la mesure de distance, et d'autre part, la concentration en chlorures qui correspond au seuil de détection n'est pas connue avec précision [BAROGHEL-BOUNY et al., 02].

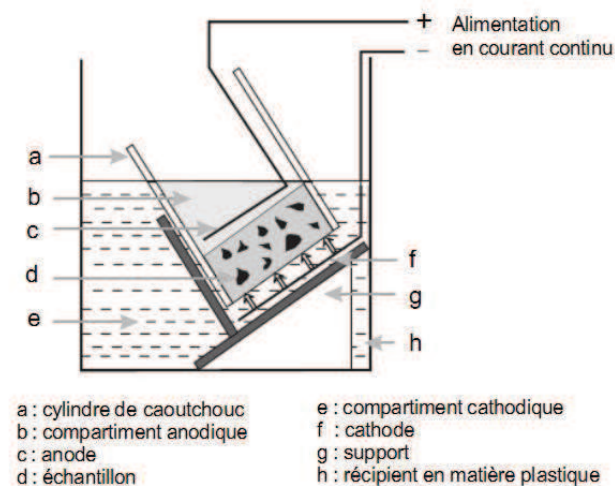


Figure 3.15 – Schéma de principe de la méthode de Tang et Nilsson [VICHOT et al., 08].

3.3.3 Modélisation des transferts ioniques

Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles numériques basés sur différentes approches pour modéliser le transfert ionique ainsi que les interactions ion-matrice. Dans cette partie nous présentons trois approches principales. Premièrement, l'approche classique

¹⁸ Cette méthode fait l'objet d'une norme dans les pays nordiques (NT Build 492, 1999).

¹⁹ Dans le cas des bétons compacts ou de faibles concentrations en chlorures, l'utilisation d'un révélateur est nécessaire pour visualiser les deux zones (avec ou sans chlorures libres).

qui consiste à décrire la diffusion à l'aide des lois de Fick en se basant sur l'hypothèse que les ions sont des particules non chargées et que la diffusion s'effectue dans un milieu très dilué. En suite, l'approche dit multi-espèce qui a été développée pour prendre en compte les espèces ioniques dans la solution interstitielle et leur influence sur la diffusion ionique. L'interaction ion-matrice dans cette approche a été prise en compte grâce à une courbe d'isotherme d'interaction globale. Et enfin, l'approche de type géochimique, développée récemment, qui considère toutes les espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle. Cette approche tient en compte du mécanisme des interactions ions-matrice par des réactions physico-chimiques.

a) Modèles basés sur les lois de Fick

Les modèles classiques consistent à décrire le phénomène de transfert ionique dans le béton à l'aide des lois de Fick. Ils diffèrent seulement dans les hypothèses concernant la variation des coefficients de diffusion apparents et de la concentration en ions chlorures en surface. Les limites de tels modèles résident dans leur domaine étroit de validité [NGUYEN, 07].

[COLLEPARDI et al., 70] étaient les premiers qui ont utilisé cette approche pour décrire la diffusion des ions chlorures dans la solution interstitielle en se basant sur la deuxième loi de Fick. Ils considèrent que la concentration en ions chlorures en surface et le coefficient de diffusion apparent sont constants. La concentration en ions chlorures ($c(x, t)$) à la profondeur x de la surface exposée avec ces hypothèses s'écrit sous la forme suivante :

$$c(x, t) = c_{ini} + (c_s - c_{ini}) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_a t}} \right) \quad (3.53)$$

Où c_{ini} est la concentration en ions chlorures initiale dans la solution interstitielle, D_a est le coefficient de diffusion apparent et c_s est la concentration en ions chlorures à la surface exposée. D_a et c_s sont déterminés en calant au mieux le profil expérimentale de concentration en ions chlorures.

L'hypothèse principale de ce modèle considère que le coefficient de diffusion apparent est constant alors qu'en réalité la diffusion diminue progressivement au cours du temps. Selon [NGUYEN, 07], ces hypothèses pourraient être valides pour des structures très vieilles, elles sont cependant loin de réalité pour des structures nouvellement établies.

[NILSSON et al., 96] ont développé un modèle qui considère le coefficient de diffusion apparent et la concentration en ions chlorures en surface exposée variant au cours du temps. Son modèle exige au moins deux profils expérimentaux afin de déterminer ces paramètres.

En se basant sur la technique de différence finie, [TANG, 96] a développé un modèle qui utilise la première loi de Fick pour simuler la pénétration des ions de chlorures dans le béton. L'interaction ions-matrice est considérée dans ce modèle en employant l'isotherme non linéaire de Freundlich²⁰. La fixation des ions chlorures dépend en même temps de la

²⁰ L'isotherme de Freundlich qui apparaît comme la mieux adaptée aux faibles concentrations (0 à 20 kg de chlore/m³) s'écrit:

$$s_{Cl} = \mu c_{Cl}^{\gamma}$$

température, du temps et du degré de pH dans la solution. Néanmoins, la présence d'autres ions dans la solution ne peut pas non plus être prise en compte dans ce modèle. En effet, Il ne permet pas de simuler les essais de diffusion réalisés avec des solutions fortement concentrées ainsi que l'essai de migration.

En fin, grâce à sa simplification, cette approche est encore utilisée par plusieurs auteurs afin de coupler le transfert ionique avec d'autres phénomènes qui réagissent dans le béton tels que le transfert hydrique ou thermique [FRANCY, 98], ou bien les réactions chimiques [MARTIN-PEREZ et al., 03] [GOSPODINOV et al., 99], etc.

b) Approche multi-espèces

Cette approche est basée sur l'équation de Nernst-Planck. Elle a été proposée pour décrire le transfert des ions dans le béton afin de prendre en compte les interactions électrostatique entre les ions. L'avantage de ce type de modèle est de pouvoir simuler les essais de diffusion naturels et également des essais accélérés avec un potentiel électrique imposé. En effet, pour décrire la diffusion d'une espèce ionique sous l'effet d'un gradient de concentration ou de ce gradient accompagné d'un champ électrique externe, l'ensemble des espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle doit être considéré.

Ces ions qui sont des particules chargées électriquement n'ont pas la même mobilité. En effet, pour préserver l'électroneutralité²¹, les ions à forte mobilité sont ralentis par ceux à faible mobilité et inversement. L'électroneutralité est assurée par un champ local électrique. Ce dernier, dit le potentiel de diffusion électrique, permet d'assurer un mouvement concerté des ions lors des phénomènes diffusifs imposé par le respect de la condition d'électroneutralité [NGUYEN, 07].

Considérant quatre espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle. [MASI et al., 97] et [TRUC, 00] ont utilisé cette approche pour décrire la pénétration des ions chlorures dans le béton. [MASI et al., 97] considère la fixation des ions chlorures par une courbe d'isotherme de type Langmuir²². Le coefficient de diffusion effectif est identifié par la théorie de la percolation. Par contre, [TRUC, 00], utilisent une isotherme de type de Freundlich pour modéliser les interactions ions-matrice et le coefficient de diffusion est déterminé expérimentalement et considéré comme une fonction du temps.

Par ailleurs, il est à noter que les mécanismes d'interaction ions-matrice ne sont pas clarifiés dans cette approche. Ceux-ci sont décrits par une courbe d'équilibre entre les ions en phase liquide et ceux en phase solide. Il est donc difficile de tenir en compte d'autres interactions chimiques telles que sulfatation, carbonatation ou lixiviation alors que ces

Où s_{Cl} et c_{Cl} sont les concentrations en chlorures respectivement en phase solide et liquide, μ et γ sont des coefficients empiriques.

²¹ Principe qui impose la présence, autour de la particule, d'une couche d'ions de signe opposé dont la charge électrique compense exactement celle de la particule

²² L'isotherme de Langmuir est retenue pour décrire les phénomènes d'interactions aux plus fortes concentrations (>20 kg de chlore/ m^3) s'écrit:

$$s_{Cl} = \alpha \frac{c_{Cl}}{1 + \beta c_{Cl}}$$

Où s_{Cl} et c_{Cl} sont les concentrations en chlorures respectivement en phase solide et liquide, α et β sont des coefficients empiriques.

phénomènes modifient aussi l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide [NGUYEN, 07]. Cette interaction chimique sera prise en compte dans l'approche géochimique présentée ci-dessous.

c) Approche de type géochimie

Les modèles basés sur cette approche ont été développés pour traiter des problèmes déterminés tels que la lixiviation ou les attaques sulfatées. Ils permettent de prendre en compte la présence d'autres phases minérales existant, ainsi, de prédire la précipitation d'une nouvelle phase minérale non initialement présente dans la matrice cimentaire (le sel de Friedel, par exemple). De plus, ils peuvent considérer la rétroaction de la chimie (dissolution-précipitation) sur le transport tel que la modification de la porosité ou les propriétés de transport du milieu [NGUYEN, 07].

Selon [NGUYEN, 07], la résolution mathématique du problème d'interaction chimique (i.e. dégradation chimique) consiste à :

- décrire la diffusion des ions présents dans la solution interstitielle,
- décrire l'équilibre des phases solide-liquide,
- décrire les équations cinétiques de dissolution – précipitation,
- résoudre le système d'équations généré.

[ADENOT, 92] a développé un modèle unidimensionnel qui permet d'étudier la dégradation d'une pâte de ciment au contact avec l'eau déminéralisée en se basant sur une approche de type substitution directe. Dans cette approche, les équations d'équilibre sont directement intégrées aux équations de transport. Il en résulte la solution d'un système d'équations non-linéaires. La dégradation du matériau est décrite comme une succession de zones limitées par des fronts de dissolution ou de précipitation. Ce modèle ne permet pas de résoudre les cas où il se produit des précipitations de phases exotiques qui n'entrent pas dans la composition du noyau inattaqué.

A l'aide du code de géochimie-transport (HYTEC), [PLANEL, 02] a effectué une modélisation de la dégradation de la pâte de ciment en milieu sulfaté en employant une approche par itération séquentielle qui consiste en un couplage d'un modèle de transport multi-espèces avec un modèle reproduisant les interactions ions-matrice. Dans ce type d'approche, les équations de transport sont d'abord résolues, les résultats sont ensuite utilisés pour résoudre les équations d'équilibre solide-liquide. Cette modélisation permet de déterminer des fronts de dissolution - précipitation de différentes espèces chimiques. [GUILLON, 04], quant à lui, a couplé son modèle de transport avec le code chimique PHREEQC pour modéliser le phénomène de lixiviation des pâtes de ciment.

[MARCHAND et al., 02] ont employé la même approche pour développer un modèle unidirectionnel de transport réactif appelé STADIUM. Pour le cas des pâtes de ciment, ce modèle étudie les effets du transport d'ions en milieu non saturé ainsi que les réactions de dissolution et de précipitation qui peuvent intervenir suite à ce transport. De plus, il tient compte des interactions électrostatiques des ions en solution et les mouvements hydriques grâce à un terme advectif ainsi l'effet des réactions chimiques sur la variation de la porosité et les propriétés de transfert.

3.3.4 Paramètres influençant la diffusion

a) Le rapport E/C

Le rapport E/C a une influence sur la diffusivité des pâtes de ciment et des bétons. La figure 3.16 montre que le coefficient de diffusion effectif des bétons diminue avec le rapport E/C sans la présence d'une brusque variation. L'effet de l'interconnexion de la porosité capillaire n'a pas donc d'influence. De plus, on peut constater qu'entre des valeurs de 0,7 et 0,3 du rapport E/C, le coefficient de diffusion est divisé par un facteur de 20. Cette diminution peut être expliquée par la diminution de la porosité totale et par l'augmentation de la tortuosité du cheminement poreux. Pour des rapports E/C inférieurs à 0,42, la diffusivité diminue moins rapidement [HANSEN, 86].

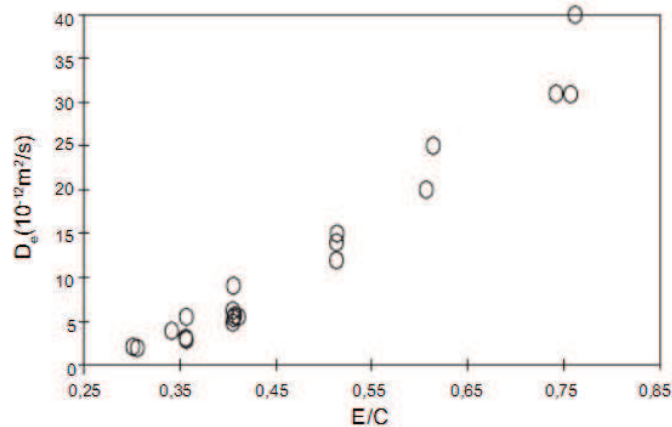


Figure 3.16 – Influence du rapport E/C sur le coefficient de diffusion des bétons [TANG, 03].

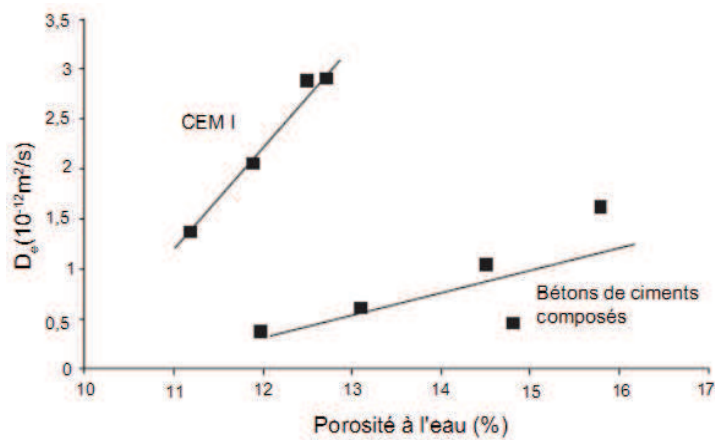
b) Les granulats

L'influence de la fraction volumique des granulats sur le coefficient de diffusion a été étudiée par plusieurs auteurs [HERMIDA, 08]. Les résultats obtenus montrent que le changement du volume de pâte n'a pas un effet significatif sur la valeur du coefficient de diffusion apparent des chlorures ou bien de l'oxygène. L'augmentation du coefficient de diffusion dans l'auréole de transition formée autour des granulats est compensée par l'augmentation de la tortuosité occasionnée par les granulats [DELAGRAVE et al., 97]. Selon [LOBET, 03], la dimension maximale des grains a peu d'influence.

Par contre, dans le cas d'attaque des sulfates qui se concentrent sur l'expansion et la microfissuration postérieure de la pâte de ciment à l'intérieur du béton, on pourrait penser qu'un béton avec un volume de pâte inférieur aura une moindre possibilité de former des produits expansifs. Les bétons à faibles teneurs en pâte sont plus difficiles à pénétrer par les liquides et ils ont aussi un volume inférieur à celui qui subit l'expansion. Il est donc possible d'en déduire que ces bétons sont plus résistants aux ambiances agressives par des sulfates [HERMIDA, 08]. Enfin, il est à noter que l'influence de la nature des granulats a été peu étudiée [VICHOT et al., 08].

c) Ajouts minéraux

Avant de présenter l'influence des additions minérales sur la diffusion, il est essentiel de rappeler que, lorsque nous avons présenté l'influence des additions minérales sur la perméabilité des bétons (cf. Paramètres influençant la perméabilité), nous avons indiqué qu'il valait mieux comparer des bétons confectionnés à même résistance plutôt que de faire les comparaisons à même rapport E/C ou E/L. Pour le cas de la diffusion les données ne sont pas nombreuses. En effet, la comparaison peut être faite pour une porosité donnée [VICHOT et al., 08]. La figure 3.17 montre que les bétons confectionnés avec des constituants réactifs (cendres volantes, laitiers ou fumée de silices) ont des coefficients de diffusion plus faibles que les bétons de CEM I de même porosité.



3.17 – Variation du coefficient de diffusion effectif de bétons en fonction de leur porosité [CARCASSES et al., 05].

Les bétons à base de ciments composés, qui présentent des porosités à l'eau relativement plus élevées, ont des coefficients de diffusion plus faibles que les bétons à base de CEM I. Pour un rapport E/C donné le coefficient de diffusion des pâtes de CEM V est environ 10 fois plus petit que celui des pâtes de CEM I malgré une porosité plus grande [BEJAOUÏ et al., 06]. Ces améliorations obtenues avec les ciments composés s'expliquent par la présence de pores de petites tailles ainsi par la segmentation du réseau poreux. Ce résultat semble contredire le fait que le coefficient de diffusion effectif est indépendant de la taille des pores. En fait, c'est la plus grande tortuosité dans les pâtes de ciment de type CEM V qui serait responsable de la diminution du coefficient de diffusion [VICHOT et al., 08].

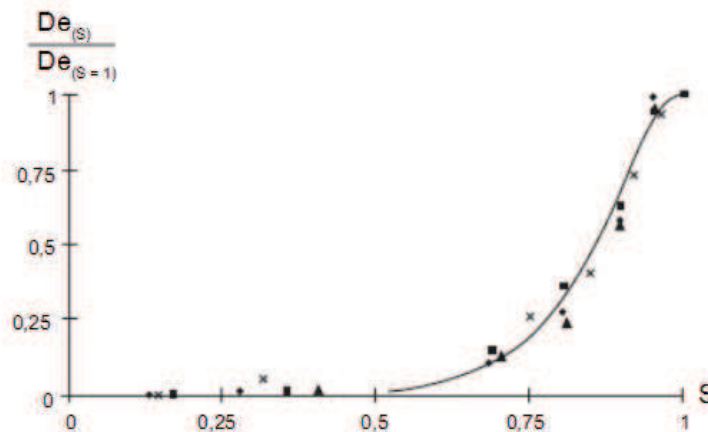
Les cendres volantes ou la fumée de silice peuvent aussi être utilisés comme addition minérale en substitution partielle au ciment et leur effet est aussi bénéfique que lorsqu'ils sont incorporés dans le ciment. [DHIR et al., 93] ont fait des essais de diffusion de chlorure de sodium sur des bétons avec un pourcentage de 0 à 50% de cendres volantes, les résultats obtenus montrent que le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la proportion des cendres volantes. Les avantages du remplacement du laitier sont également confirmés. D'après les résultats de [DHIR et al., 96] sur des pâtes de ciment Portland pur et de ciment Portland avec les remplacements du clinker par 33,3, 50,0 et 66,7 % de laitier (à

E/C = 0,55), ils ont constaté qu'une augmentation de la proportion de laitier conduit à une diminution du coefficient de diffusion. Selon les mêmes auteurs, ceci pouvant provenir de la modification de la structure poreuse des pâtes par formation de CSH, CAH et CAFH, en créant une microstructure beaucoup plus fine. Enfin, l'utilisation conjointe de fumée de silice et de cendres volantes peut réduire très fortement le coefficient de diffusion des bétons [TANG, 03].

d) L'état hydrique

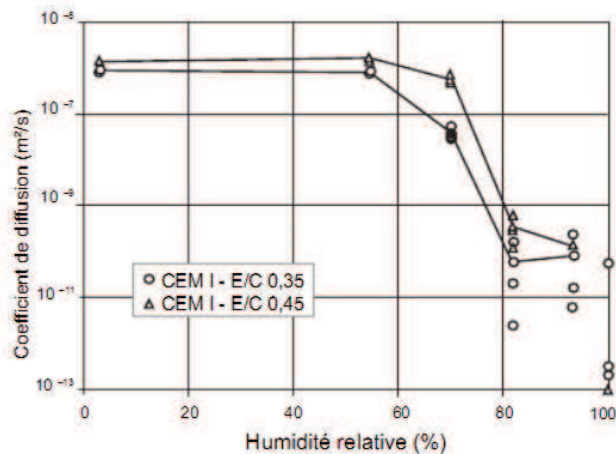
Les ouvrages dans leur environnement sont parfois exposés à des conditions climatiques très différentes de celle du laboratoire. Dans le cas des chlorures la diffusion a lieu en phase liquide. L'état de saturation des bétons a donc une influence sur les transferts ioniques. Ce phénomène a été mis en évidence par [FRANCY et al., 01] à l'aide de mesures électriques. Le coefficient de diffusion étant proportionnel à la conductivité électrique²³. Les résultats obtenus montrent que pour le matériau étudié la diffusion cesse pour une HR inférieure à 60 %, la phase liquide n'est pas continue au sein du matériau et la diffusion est impossible (figure 3.18). Lorsque le béton n'est pas saturé les transferts ioniques peuvent se produire par absorption capillaire. En présence de cycles d'humidification-séchage, les gradients de teneur en eau et de concentration en chlorures, suivant le même axe, induisent une pénétration des chlorures conjointement par capillarité et par diffusion [TANG et al., 96].

Les transferts gazeux sont également influencés par l'état de saturation du matériau. Le coefficient de diffusion des gaz dans l'air étant environ 10 000 fois plus élevé que dans l'eau, si le séchage du béton permet l'existence d'un chemin continu rempli d'air au travers des pores, le coefficient de diffusion des gaz augmente fortement [VICHOT et al., 08]. La figure 3.19 montre qu'en dessous de 60% d'humidité relative, il existe un réseau interconnecté de pores remplis d'air dans les pâtes de ciment et la diffusion gazeuse à travers ce réseau est importante. Entre 60% et 80% d'humidité relative le coefficient de diffusion gazeux diminue d'un facteur 100.



3.18 – Variation de la conductivité électrique ramenée à la valeur de saturation d'un mortier en fonction de l'humidité relative [FRANCY et al., 01].

²³ Equation de Nernst-Einstein : $F = \frac{\sigma}{\sigma_c} = \frac{D}{D_c}$.



3.19 – Influence de l'état de saturation sur le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène [SERCOMBE et al., 06]

e) La température

La diffusion est un phénomène thermoactivée. Elle résultait de l'agitation moléculaire qui dépend de la température. Pour les cas des chlorures, le coefficient de diffusion effectif dans le béton est multiplié par 5 entre 5 °C et 40 °C. La diffusion est donc fortement accélérée par la température. La loi d'Arrhénius qui décrit la variation du coefficient de diffusion avec la température est donnée par la relation suivante :

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3.53)$$

Où D est le coefficient de diffusion à la température T , D_0 le coefficient de diffusion à la température T_0 de référence, R la constante des gaz parfaits, T la température et E_a , l'énergie apparente d'activation.

Selon [VICHOT et al., 08], Cette relation peut être étendue à la variation du coefficient de diffusion effectif dans les matériaux cimentaires. Les valeurs de l'énergie d'activation sont différentes de celle des mêmes espèces en solution diluée. Cette différence est due aux fortes interactions entre les ions et la surface des hydrates [GOTO et al., 81] et montre qu'il convient de déterminer l'énergie d'activation pour chaque formule de béton pour connaître l'influence de la température sur la diffusion. De plus, l'énergie d'activation dépend aussi du ciment. A titre d'exemple, [NGUYEN, 06] trouve 35,7 kJ/mole pour un mortier de CEM I et 32,3 kJ/mole avec un CEM V.

f) Fissuration

Dans la littérature, on trouve assez peu de références sur le couplage fissuration / coefficient de diffusion ionique. [TOGNAZZI, 98] a réalisé des résultats d'essais où la fissuration avait été provoquée volontairement par un chargement mécanique en compression. Les résultats montrent que, si la fissuration est peu intense (c'est à dire avant le pic), l'effet sur la diffusion reste limité. En revanche, durant la phase de radoucissement (post-

pic), le développement de la fissuration est plus intense. Le coefficient de diffusion peut être multiplié par deux.

L'influence de la (micro)fissuration sur le coefficient de diffusion ionique peut se résumer ainsi [AFGC, 04]:

- Toutes les fissures créées, y compris les microfissures, influencent le processus de diffusion sans la présence d'effet de seuil,
- Si la fissuration est traversante, le coefficient de diffusion subit une évolution sensible. Néanmoins, cette augmentation reste faible en comparaison avec la perméabilité qui peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur, car la diffusivité n'est pas une propriété très sensible à l'ouverture des fissures (sensibilité d'ordre 1 contre 3 environ pour la perméabilité) ou à l'interconnexion de celles-ci.

Enfin, le coefficient de diffusion des Bétons à hautes performances est inférieur à celui des bétons courants d'un facteur de 100 à 1000. L'autodessiccation et la microfissuration qui pourrait en résulter pour ce type de béton ne conduisent pas à une augmentation du coefficient de diffusion [VICHOT et al., 08].

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la perméation ainsi que la diffusion ionique. La présentation des différents modes de transport et les lois qui gouvernent nous a permis de comprendre les mécanismes de transfert de l'eau, des gaz et d'ions dans les milieux poreux, ainsi, quelques spécifications liées aux matériaux cimentaires.

Ainsi, nous avons présenté plusieurs méthodes qui ont été mises au point au laboratoire pour estimer la perméabilité et la diffusion ionique. La technique la plus utilisée pour déterminer la perméabilité de la plupart des bétons ordinaires et à hautes performances est basée sur des mesures au perméamètres. La perméabilité aux gaz dépend fortement de la structure poreuse et également de l'état de saturation de l'éprouvette. Il est donc indispensable de sécher au moins partiellement l'éprouvette destinée à la mesure afin que le gaz puisse traverser cette éprouvette ainsi de connaître le taux de saturation moyen. Concernant la diffusion ionique, les différentes méthodes et leurs avantages respectifs ont été présentés. Les essais de migration sous champ électrique présentent l'avantage d'être plus rapides que les essais de diffusion simples. A noter qu'il n'y a aucun mode opératoire recommandé par l'ensemble de la communauté scientifique.

L'attention a été portée aussi sur les différents modèles existants dans la littérature simulant la perméabilité et le transfert ionique dans les matériaux cimentaires.

La perméabilité d'un matériau cimentaire peut être estimée en se basant sur ses propriétés microstructurales. D'une part, on trouve des modèles qui considèrent une représentation simple de la microstructure (sous forme d'un réseau de capillaires basée sur des résultats de porosimétrie au mercure), puis, ils font appels à des lois simples telles que la loi de Poiseuille ou Darcy pour le calcul de la perméabilité. Et d'autre part, on trouve des modèles qui sont basés sur des microstructures construites numériquement. Une fois cette microstructure définie, la perméabilité peut être calculée par simulation numérique d'un

écoulement à travers le réseau poreux. De même que la perméabilité, les principales approches modélisant la diffusion ionique avec les hypothèses simplificatrices utilisées ont été présentées. L'approche la plus complète est, sans doute, de type géochimique. Elle considère la diffusion de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle. Dans ce type d'approche, où plusieurs modèles ont été développés pour aborder différents environnements agressifs, l'interaction ions-matrice est décrite par des réactions physico-chimiques.

De surcroît, nous avons étudié quelques paramètres influençant la perméabilité et la diffusion. Ces deux phénomènes dépendent fortement de l'interconnexion des pores capillaires. La porosité capillaire est principalement liée au rapport E/C et à l'hydratation de ciment. Les effets de la cure sur la durabilité des bétons sont très importants. Elle peut améliorer la qualité du béton et empêcher la pénétration d'agents agressifs. Ainsi, l'influence de la fraction volumique des granulats sur les coefficients de transport est étudiée. Le changement du volume de pâte n'a pas un effet significatif. On peut dire que l'augmentation des coefficients de transport dans l'aurole de transition formée autour des granulats est compensée par l'augmentation de la tortuosité occasionnée par les granulats. De plus, nous avons montré que l'utilisation des ciments de type CEM II, III, IV ou V ou des additions minérales peut réduire la perméabilité et la diffusion ionique, cependant, les bétons préparés avec ces produits sont encore plus sensibles aux conditions de cure que ceux préparés avec du ciment de type CEM I. En fin, l'interconnexion du réseau poreux initial avec des fissures de différentes origines peut augmenter les propriétés de transport. Dans le chapitre suivant nous allons tenter à confronter la modélisation numérique de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland, ainsi de caractériser quelques grandeurs macroscopiques en utilisant le modèle HYMOSTRUC3D existant en littérature.

Deuxième partie
Simulation Numérique

Chapitre 4

Etude Paramétrique

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons de confronter les capacités prédictives d'une approche de modélisation de la microstructure d'une pâte de ciment. Les données de sortie visées sont des variables globales caractérisant l'avancement de l'hydratation (telles que le degré d'hydratation et la porosité capillaire), ainsi que, une propriété de transport.

En premier lieu, le choix du modèle est discuté. En deuxième lieu, les méthodes utilisées par le modèle choisi pour caractériser les paramètres ciblés par notre étude sont décrites brièvement. En troisième lieu, nous présentons les caractéristiques chimiques et physiques des ciments utilisés dans les simulations, puis les données d'entrée du modèle de développement de la microstructure. En quatrième lieu, nous validons le modèle par des données expérimentales tirées de la littérature. Les limites de ce type de modèle sont ainsi présentées. En fin, nous effectuons une étude paramétrique, avec le modèle choisi, afin d'étudier l'influence de quelques paramètres sur le degré d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau en utilisant cette fois-ci le ciment local de ZAHANA.

4.2 Choix du modèle

Comme nous l'avons vu auparavant dans l'état de l'art du premier chapitre sur les différents modèles simulant le processus d'hydratation d'une pâte de ciment, chaque modèle est développé pour un objectif d'utilisation bien défini. Dans cette partie, le modèle HYMOSTRUC3D, qui est un modèle associé au développement de la microstructure, est choisi puisqu'il convient parfaitement à nos objectifs. D'une part, il permet de suivre efficacement l'hydratation d'un ciment à travers quelques variables globales, tel que, le degré d'hydratation et la porosité totale, et d'autre part, de prédire la perméabilité en se basant sur un modèle à réseau.

4.3 Méthode de caractérisation

Afin de mieux comprendre les résultats présentés dans la suite du présent chapitre, il est utile de rappeler brièvement quelques points fondamentaux sur les méthodes de caractérisation des paramètres ciblés par cette étude. Pour plus de détails voir [VAN BREUGEL, 91] [BREUGEL, 94a] [BREUGEL, 94b] [YE et al., 02] [YE, 03] [YE et al., 06].

4.3.1 Le degré d'hydratation et porosité

HYMOSTRUC3D est un modèle qui permet de générer et d'hydrater numériquement une pâte de ciment Portland [VAN BREUGEL, 91]. Une particule de ciment est considérée sphérique et comme un ensemble homogène des silicates composants du ciment (i.e. C₂S et C₃S). L'évolution tridimensionnelle des grains anhydres se fait selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\delta_{in}}{\Delta t} = K_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \cdot \Omega_3 \cdot F_1(T) \cdot \left[F_2(\beta_2) \cdot \left\{ \frac{\delta_{tr}}{\delta} \right\}^{\beta_1} \right]^\lambda \quad (4.1)$$

Où δ_{in} est la profondeur du front de réaction d'une particule de diamètre x , δ_x est l'épaisseur de la couche d'hydrates, δ_{tr} est l'épaisseur de transition de la couche d'hydrates pour que le mécanisme de réaction se change, K_0 est une vitesse initiale de réaction moyenne (puisque les différents composants du grain de ciment s'hydratent à des vitesses différentes). Ce paramètre est supposé ne pas dépendre de la granulométrie et du rapport E/C. Ω_i Sont des paramètres qui contrôlent la présence de l'eau dans le système, F_1 est une fonction de température basée sur le concept d'énergie d'activation, F_2 est une fonction qui prend en compte l'effet de la température sur le changement morphologique des produits d'hydrates, λ est un paramètre qui se situe entre 0 et 1 selon le mécanisme d'hydratation. $\lambda=0$ au début de la dissolution à l'interface des hydrates, et $\lambda=1$ lorsque la cinétique est régi par diffusion à travers les couches d'hydrates, et enfin, β_1 et β_2 sont des paramètres liés au modèle.

De surcroît, les distributions spatiales considérées dans ce modèle sont homogènes. Le volume élémentaire représentatif est composé de plusieurs cellules. Au centre de chaque cellule, une particule de diamètre x est placée et est entourée par des particules plus petites qu'elle. La dimension de la cellule est fixée comme étant l'espace moyen entre les particules de diamètre x et le nombre de cellule (N_x) est égal au nombre de particules dans la fraction F_x . La cellule pour la particule x contient donc $1/N_x$ fois le volume original d'eau et $1/N_x$ fois le volume des particules plus petites que x . Ceci permet un gain de temps considérable puisque toutes les particules de même taille s'hydratent à la même vitesse car elles sont supposées avoir toutes le même environnement.

Plusieurs facteurs sont considérés pour diminuer la vitesse d'hydratation, donc, se rapprocher de la cinétique réelle d'hydratation:

- Les petites particules prises dans la couche d'hydrates de la particule centrale vont prendre une certaine partie de l'eau environnante pour continuer leur hydratation, et cette eau ne sera alors pas disponible pour l'hydratation de la particule centrale.

- La disponibilité de l'eau pour l'hydratation en considérant la porosité capillaire vide.
- La diminution dans le temps de la quantité d'eau dans le système. Celle-ci est déterminée par l'équation de KELVIN implémentée dans le code de calcul :

$$\ln(\text{RH}) = \ln\left(\frac{P_g}{P_l}\right) = -\frac{4\sigma}{RT\rho_{\text{eau}}\phi_{\text{eau}}} \quad (4.2)$$

Où P_l est la pression dans l'eau en (Pa), P_g la pression de la phase gazeuse en (Pa), σ est la tension superficielle de l'interface d'eau liquide-vapeur (N/m), R est la constante des gaz parfaits en ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T la température en (K), ρ_{eau} la masse volumique de l'eau en (kg/m^3) et ϕ_{eau} est la porosité remplie d'eau.

- Et enfin, considérer l'effet de la température avec le concept d'énergie d'activation et la loi d'Arrhenius. Cette loi qui décrit l'accélération des réactions chimiques, sur la gamme -10 à $+80^\circ\text{C}$, est utilisée pour calculer la constante cinétique K :

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Avec A est une constante, E_a l'énergie d'activation (en J/mol), T est la température absolue (en Kelvin) et R est la constante des gaz parfaits (en J/mol.K).

On note que les résultats numériques obtenus consistent à donner le degré d'hydratation de la particule x en fonction du temps et des degrés d'hydratation des particules de taille inférieure.

Les propriétés géométriques et topologiques dans ce modèle sont dérivées en appliquant un algorithme de sectionnement séquentiel avec un critère superposant (figure 4.1)[YE, 03]. La microstructure obtenue après hydratation, par une approche continue, est discrétisée en pixels. Pour la caractérisation de la phase poreuse, chaque pixel est considéré soit solide soit poreux. Si le centre d'un pixel se trouve à l'intérieur d'un espace solide, il est considéré comme solide. De même pour la phase poreuse, si son centre se trouve dans l'espace poreux, il est considéré comme poreux. La porosité est déterminée en comptabilisant les pixels de la phase poreuse divisée sur la somme de tous les pixels. On note que le modèle HYMOSTRUC3D permet de caractériser essentiellement la porosité capillaire interconnectée.

L'algorithme permet aussi d'estimer la connectivité de la structure poreuse pixélisée en distinguant les pixels appartenant à un groupe de pixels traversant toute la structure (porosité ouverte) des autres (bras morts et les pores isolés). Le principe est le suivant : un premier plan est considéré dans lequel les pixels poreux ont un label correspondant au numéro d'amas auquel ils appartiennent. Ensuite, le plan suivant est considéré et les pixels continuent d'être affectés à tel ou tel amas. Les plans successifs sont ainsi balayés jusqu'au dernier. Lorsque deux amas séparés se rejoignent, les pixels les composants sont dès lors tous réaffectés au même amas. En fonction de la direction choisie, tous les amas aboutissant aux deux surfaces opposées concernées sont trouvés, la connectivité est ainsi définie comme étant le nombre de pixels poreux appartenant à ces amas divisée par la somme de tous les pixels poreux.

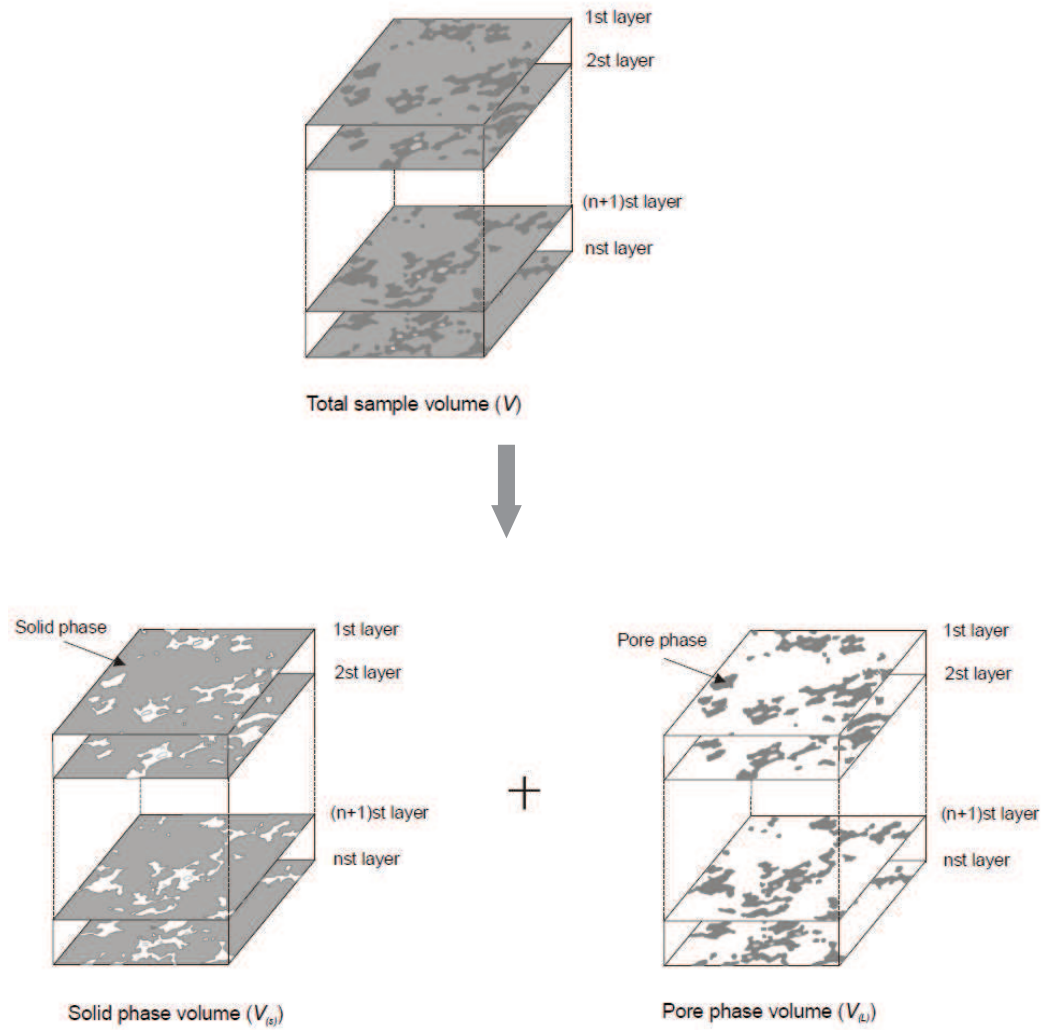


Figure 4.1 – Série de section séquentielle considérée. La phase solide (à gauche) et la phase poreuse (à droite) [YE, 03].

4.3.2 La perméabilité

Le système poreux capillaire obtenu après hydratation des silicates est caractérisé par une transformation en un réseau de tubes en contact (c.f. figure 3.5) en se basant, ainsi, sur un algorithme de sectionnement séquentiel avec un critère superposant. A l'échelle d'un tube capillaire, la conductivité hydraulique g_{ij} (m^3) est estimée par :

$$g_{ij} = \frac{\pi R_{\min}^4}{64 \Delta d} \quad (4.4)$$

Où Δd est la distance entre les deux extrémités de tube (nœuds i et j), R_{\min} est le rayon hydraulique minimum de la branche (i.e. le minimum entre R_i du nœud i et R_j du nœud j). Le rayon hydraulique $R(m)$ de chaque pore est donné en fonction du périmètre $P(m)$ et de la surface $S(m^2)$ par l'équation suivante :

$$R = \frac{2S}{P} \quad (4.5)$$

Le réseau poreux interconnecté, qui contribue au transport, est considéré saturé par un seul liquide, comme l'eau par exemple. Les conditions aux bords sont périodiques. Dans ce cas de figure, les tubes peuvent traverser une face pour continuer sur la face opposée. Les autres faces sont considérés imperméables (figure 3.6).

Selon la loi de Hagen-Poiseuille, le flux dans le tube Q_{ij} (m^3/s) sous un gradient de pression Δp (N/m^2) et en fonction de la conductivité hydraulique g_{ij} et la viscosité du fluide μ est donné par l'équation suivante :

$$Q_{ij} = g_{ij} \frac{\Delta p}{\mu} \quad (4.6)$$

En considérant le fluide incompressible avec le principe de la conservation de la masse (i.e. la somme des flux entrants et sortants doit être nulle à chaque nœud), une technique basée sur la méthode de Gauss-Jordan est appliquée pour trouver les pressions finales aux nœuds selon la formule suivante :

$$p_i = \frac{\sum_j g_{ij} p_j}{\sum_j g_{ij}} \quad (4.7)$$

Où p_i et p_j sont les pressions aux nœuds i et j respectivement et g_{ij} est la conductivité hydraulique du tube ayant comme extrémités les nœuds i et j .

A l'aide de l'équation de Darcy (Equation 4.8), on peut à partir du flux macroscopique Q (somme des flux entrants ou sortants) calculer directement la perméabilité intrinsèque k_{INT} (m^2):

$$k_{INT} = \frac{LQ\mu}{S\Delta p} \quad (4.8)$$

Où ΔP est la différence de pression imposée, L est la longueur de l'échantillon, S est la surface perpendiculaire à la direction du flux macroscopique et μ est la viscosité de fluide. En multipliant la perméabilité intrinsèque trouvée par $9,76 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$ on obtient la conductivité hydraulique en (m/s).

4.4 Matériaux utilisés - Caractéristiques physiques et chimiques

Deux ciments Portland seront utilisés dans ce chapitre. Un ciment Portland Artificiel CEM I 32,5, tiré de la littérature [YE, 03], a été utilisé pour valider le modèle. Tandis que, le ciment CEM I 42,5 local de Zahana (Ouest de l'Algérie) a été choisi pour effectuer l'étude paramétrique. Les deux ciments sont désignés, dans la suite de ce chapitre, par PC (Portland Ciment) et PCZ (Portland Ciment Zahana) respectivement. La composition chimique, des deux ciments, est donnée dans le Tableau 4.1. La composition minéralogique potentielle, présentée dans le tableau 4.2, est calculée selon la formule de BOGUE modifiée (4.9)[TAYLOR, 89] :

$$\begin{aligned} C_3S &= 4,07 \cdot CaO - (7,60 \cdot SiO_2 + 6,72 \cdot Al_2O_3 + 1,43 \cdot Fe_2O_3 + 2,83 \cdot SO_3) \\ C_2S &= 2,87 \cdot SiO_2 - 0,754 \cdot C_3S \\ C_3A &= 2,65 \cdot Al_2O_3 - 1,69 \cdot Fe_2O_3 \\ C_4AF &= 3,04 \cdot Fe_2O_3 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\text{Avec } CaO = CaO_{\text{total}} - CaO_{\text{libre}}$$

Les caractéristiques physiques sont rapportées dans le Tableau 4.3. La chaleur totale dégagée (Q_{tot}) est calculée selon la formule 4.10 de Taylor [TAYLOR, 97] :

$$Q_{\text{tot}} = q_1 \cdot (C_3S) + q_2 \cdot (C_2S) + q_3 \cdot (C_3A) + q_4 \cdot (C_4AF) \quad (4.10)$$

Où q_i (J/g) est la chaleur massique dégagée par chaque phase de clinker (voir le tableau 4.4). En appliquant cette formule à nos deux types de ciment CP et CPZ, on obtient des valeurs de Q_{tot} de 510 et 488,78 J/g respectivement.

Tableau 4.1 – Composition chimique des ciments CP et CPZ utilisés dans cette étude (exprimée en % massique).

Eléments	CP (%) [YE, 03]	CPZ (%) [BELHADJ], 10]
CaO	63,4	65,89
SiO ₂	21,0	19,9
Al ₂ O ₃	5,03	4,83
SO ₃	3,0	1,7
Fe ₂ O ₃	2,83	3,21
MgO	2,0	1,31
CaO libre	0,05	2,8
Total	99,17	98,1

Tableau 4.2 – Composition minéralogique potentielle des ciments Portland utilisés selon la formule de BOGUE modifiée [TAYLOR, 89].

Composition potentielle	Teneur massique Bogue (%)	
	CP [YE, 03]	CPZ [BELHADJ], 10]
C ₃ S	63	64
C ₂ S	13	9
C ₃ A	8	7
C ₄ AF	9	10

Tableau 4.3 – Caractéristiques physiques des deux ciments utilisés dans cette étude.

Ciments	CP [YE, 03]	CPZ [BELHADJ], 10]
Masse volumique (kg/m ³)	3150	3020
Surface spécifique Blaine (m ² /kg)	420	257

Tableau 4.4 – Chaleur massique dégagée pour chaque phase de Clinker [TAYLOR, 97].

Composition potentielle	Chaleur massique dégagée (J/g)
C ₃ S	510
C ₂ S	247
C ₃ A	1356
C ₄ AF	427

4.5 Modélisation par HYMOSTRUC3D

4.5.1 Les données d'entrée du modèle

Le HYMOSTRUC3D est un logiciel qui permet de générer et de faire évoluer des microstructures 3D de pâtes de ciment sous des conditions de cure contrôlées. La figure 4.2 donne un exemple d'une pâte de ciment de Zahana (CPZ) générée et hydratée numériquement.

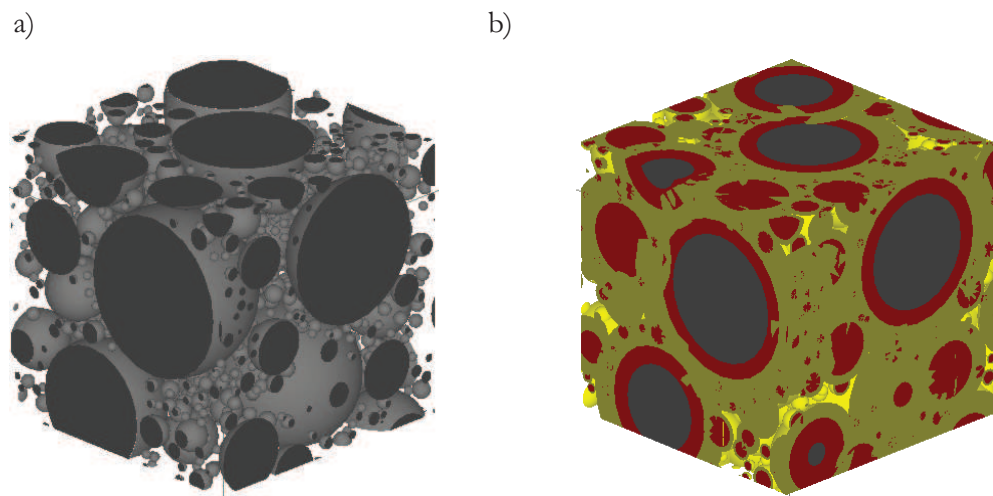


Figure 4.2 – Une pâte de ciment de Zahana a) générée et b) hydratée numériquement ($\alpha=0,75$).

Les données d'entrée de ce modèle portent en premier lieu sur les caractéristiques physiques et chimiques du ciment étudié, le rapport E/C, la température initiale du mélange, le rayon du volume élémentaire et quelques paramètres liés au modèle. A titre d'exemple, la figure 4.3 illustre l'interface du logiciel HYMOSTRUC3D consacrée à l'introduction des propriétés chimiques du ciment étudié et les conditions de cure initiales.

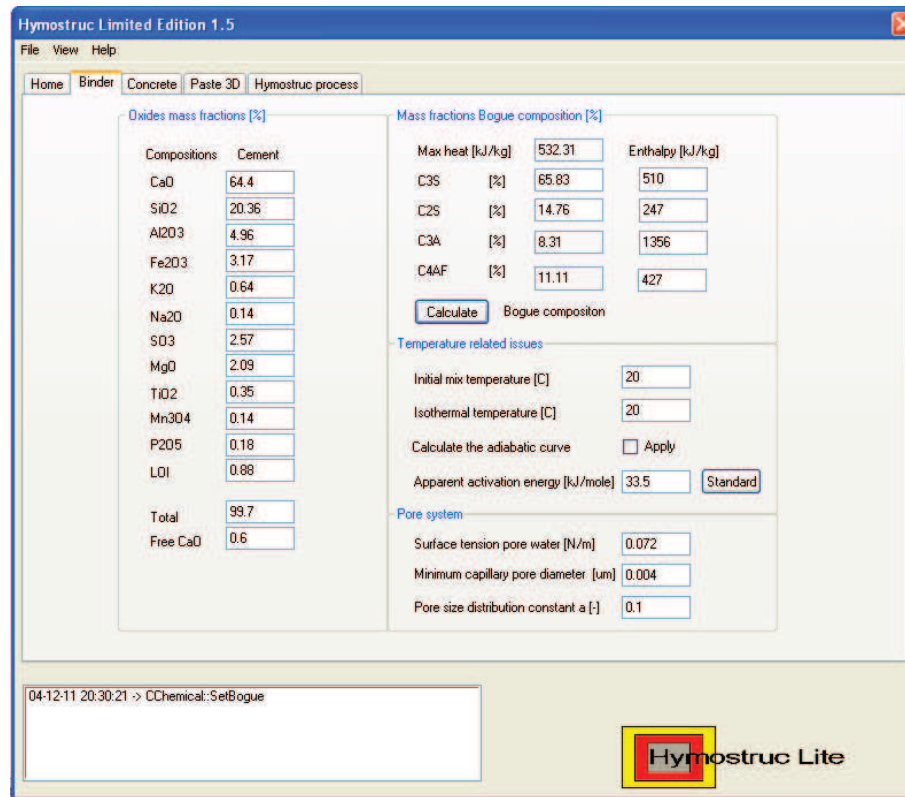


Figure 4.3 – Interface du logiciel HYMOSTRUC3D.

D'autre part, et avant de simuler le processus d'hydratation, la détermination de la granulométrie en fonction de la surface spécifique du ciment étudié est nécessaire. Le programme HYMOSTRUC3D utilise la distribution de Rosin-Rammler pour représenter la distribution de taille des particules du ciment. Cette loi qui est souvent utilisée pour des poudres relativement grossières et avec des distributions très asymétriques s'écrit :

$$G(x) = 1 - \exp(-b \cdot x^n) \quad (4.11)$$

Où $G(x)$ est le poids du refus cumulé (en g) d'une taille $\geq x$ (en μm). b et n sont des constantes calculées en fonction de la surface spécifique du ciment considéré et lorsque $G(x)$ converge vers l'infini.

Le poids de particules (W_x) pour une fraction donnée (F_x) peut être donc déterminé par l'équation suivante :

$$W_x = G(x_{i+1}) - G(x_i) \quad (4.12)$$

Le volume V_x de toutes les particules de la fraction F_x est égal au rapport entre le poids (W_x) et la masse volumique du ciment ρ_{ciment} :

$$V_x = \frac{W_x}{\rho_{\text{ciment}}} \quad (4.13)$$

Pour arriver au nombre de particules pour chaque fraction (F_x), le volume par fraction (V_x) doit être divisé par le volume d'une particule seule:

$$N_x = \frac{V_x}{v_x} = \frac{V_x}{\frac{\pi}{6} x^3} \quad (4.14)$$

Dans la section suivante, nous présentons quelques éléments importants sur les critères de choix de la granulométrie et de la taille du volume numérique.

4.5.2 Les volumes élémentaires représentatifs (VER) considérés dans cette étude

L'objectif de cette partie est de déterminer les granulométries à considérer dans cette étude. D'une part, pour nos deux ciments (CP et CPZ) et d'autre part, pour les différentes surfaces spécifiques considérées afin d'étudier leurs effets sur les différents paramètres ciblés par cette étude. Il s'agit de définir le D_{\min} et le rayon du volume numérique. Le modèle HYMOSTRUC3D génère un D_{\min} égal à 2 μm . La représentativité de ce seuil minimal a été vérifiée par une étude de sensibilité sur l'effet du D_{\min} sur le degré d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau. Le ciment utilisé dans les simulations est le CEM I 32,5 (CP) avec un rapport E/C égal à 0,4. Les conditions de cure sont considérées isothermes et les paramètres de calibration de la cinétique d'hydratation sont générés par défaut. On note que la taille minimale de particule de ciment permise par HYMOSTRUC3D est de 1 μm . La figure 4.4 présente les résultats obtenus pour les différents paramètres et pour un D_{\min} qui varie entre 1 et 6 μm . On peut constater que, à un seuil donné, le D_{\min} influe très peu sur l'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau. Un diamètre minimum de 2 μm est donc représentatif pour simuler l'hydratation des petites particules. D'autre part, ce choix permet aussi d'optimiser le nombre de particules. Le tableau 4.5 montre l'influence du D_{\min} sur le nombre de particules à générer. On constate que le nombre de grains de ciment est réduit par un facteur de six lorsque le D_{\min} généré passe de 1 à 2 μm . Le temps de calcul est proportionnel au nombre de particules. Il passe de 11 heures pour les 1 581 346 particules à quelques dizaines de minutes pour les 276 109 particules.

Tableau 4.5 – Nombre de particules de ciment générées en fonction du diamètre minimal considéré (Le ciment (CP), $R=200\mu\text{m}$ et $E/C=0,4$).

Diamètre minimale de particule (μm)	6	4	2	1
Nombre de particules générées	21 120	53 507	276 109	1 581 346

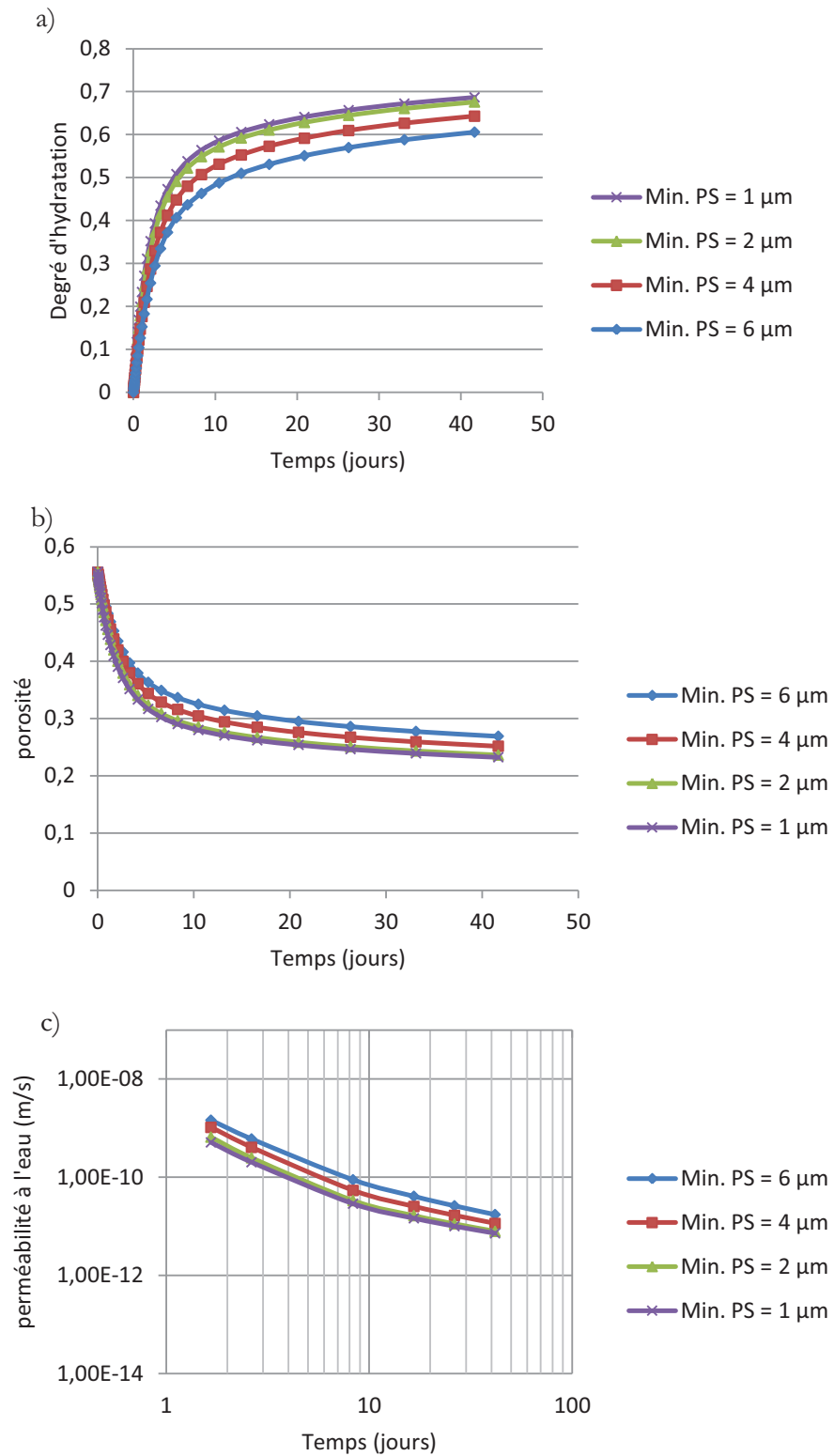


Figure 4.4 – L'évolution du degré d'hydratation (a), de la porosité (b) et de la perméabilité à l'eau (c) en fonction du temps pour différents D_{\min} .

Concernant la taille du VER, le volume numérique doit être suffisamment grand pour contenir toutes les fractions générées. Un diamètre du VER sphérique minimum de dix fois le diamètre maximal est exigé. Pour nos deux ciments et les différentes surfaces spécifiques considérées dans cette étude, le tableau 4.6 donne le D_{\max} calculé par l'équation de Rosin-Rammler et le nombre de particules généré en fonction du rayon du VER. Le nombre des grains de ciment calculé est très grand ce qui engendre ainsi un temps de calcul très important. A titre d'exemple, la disposition aléatoire des grains de ciment anhydres dans le VER considéré dépasse les 20 heures pour les 2 174 228 particules. En effet, et afin d'optimiser le temps de calcul, plusieurs simulations numériques sont effectuées en ne faisant varier que le rayon du volume numérique pour déterminer le rayon dit représentatif. Ce dernier dépend des propriétés que l'on cherche à prédire. Un volume représentatif par rapport à l'hydratation peut être accepté, par exemple, ne pas l'être lorsque la perméabilité à l'eau est investiguée. Les volumes numériques choisis par cette étude sont représentatifs par rapport à un problème d'hydratation et de formation de la microstructure.

Tableau 4.6 – Le diamètre maximal et le nombre de particules généré (E/C=0,4).

Type de ciment	Surface spécifique (kg/m ²)	D _{min} (µm)	D _{max} (µm)	Rayon (µm)	Nombre de particules
CP	420	2	80	400	2 174 228
CPZ	257	2	160	800	7 318 196
	420	2	80	400	2 225 430
	600	2	60	300	1 396 800

Cette étude d'optimisation est menée sur les deux ciments (CP et CPZ) et les différentes surfaces spécifiques considérées dans cette étude. Le rapport E/C utilisé dans les simulations est égal à 0,4. Les paramètres de calibration de la cinétique d'hydratation sont générés par défaut et les conditions de cure sont considérées isothermes. Pour le cas du CEM I 32,5 (CP), la figure 4.5 présente les résultats obtenus pour différents rayon du volume numérique. On peut constater qu'un VER de 200 µm de rayon permet d'obtenir des résultats très acceptés qui convergent rapidement vers ceux d'VER de 400 µm de rayon, considéré comme référence de convergence. Ce choix permet un gain de temps de plusieurs heures. Le temps d'analyse passe de 20 heures à quelques dizaines de minutes.

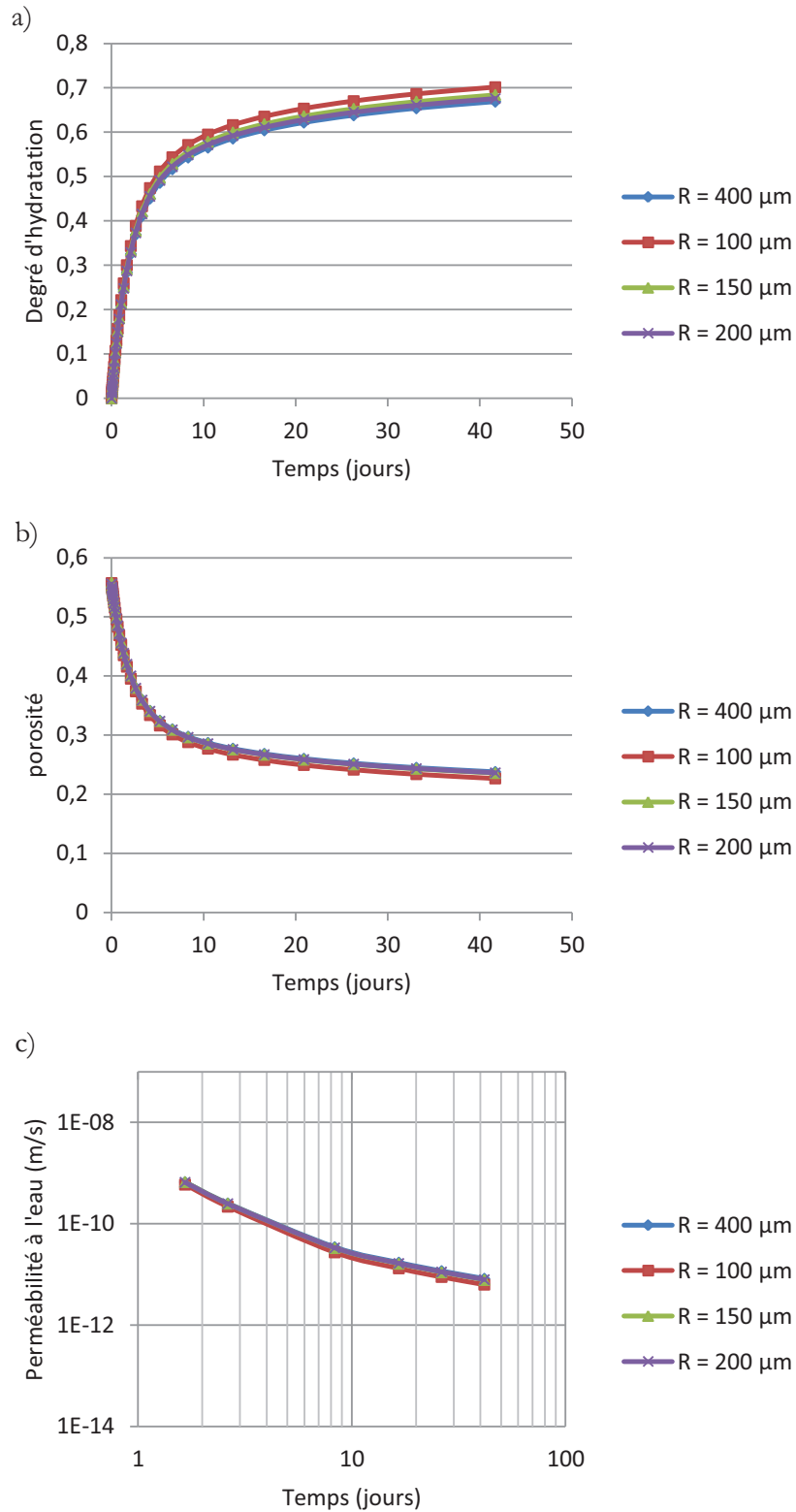


Figure 4.5 – L'évolution du degré d'hydratation (a), de la porosité (b) et de la perméabilité à l'eau (c) en fonction du temps pour différents rayons du volume numérique.

Nous avons utilisé la même méthode que précédemment pour le ciment de Zahana (CPZ) et les deux autres surfaces spécifiques considérées. La figure 4.6 présente les différentes granulométries générées par HYMOSTRUC3D tandis que, le tableau 4.7 récapitule les différents rayons de volume numérique choisis par cette étude. Si on compare ces choix avec ceux présentés précédemment, on peut mentionner une diminution de 8 fois le nombre de particules à générer. Ceci permet un gain de temps très important. D'autre part, ces résultats montrent aussi qu'un volume numérique de 4 à 5 fois le diamètre maximum du ciment est celui à respecter au minimum pour mieux approcher l'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau.

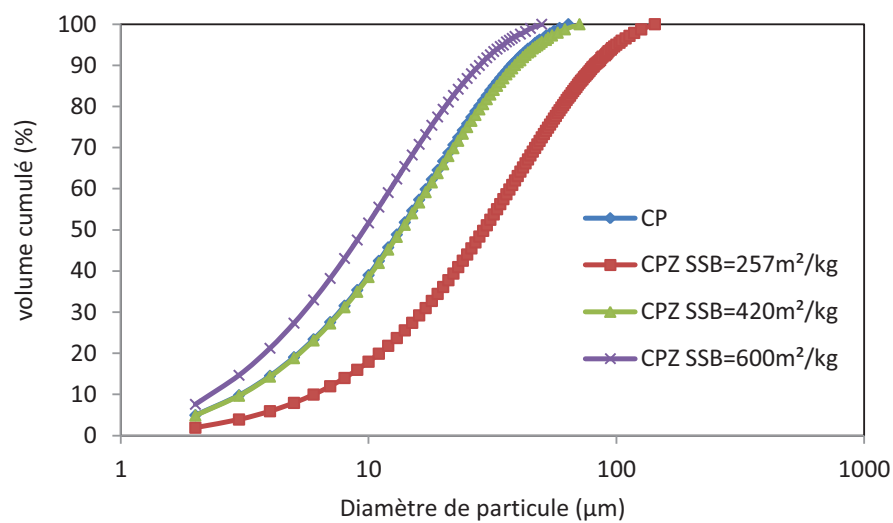


Figure 4.6 – Différentes granulométries considérées dans cette étude par HYMOSTRUC3D.

Tableau 4.7 – Le rayon du volume numérique et le nombre de particules considérés dans cette étude.

Type de ciment	Surface spécifique (kg/m ²)	Rayon (μm)	Nombre de particules
CP	420	200	276 109
CPZ	257	400	914 770
	420	200	278 175
	600	150	176 571

4.6 Validation du modèle - Résultats et discussions

Dans cette section, et afin de valider le modèle de prédiction choisi, des simulations numériques seront effectuées sur des pâtes de ciment (CP). Les résultats obtenus sont confrontés à des résultats expérimentaux, sur le même ciment, tirés de la littérature.

4.6.1 Le degré d'hydratation

a) Calibration de la cinétique d'hydratation

Dans un premier temps, une simulation numérique, sous conditions isothermes, est effectuée sur une pâte de ciment (CP) dont le rapport E/C=0,4. Il est proposé d'abord de calibrer les paramètres de la cinétique d'hydratation des deux phases du clinker (C3S et C2S) considérées dans HYMOSTRUC3D en utilisant les données expérimentales de [YE, 03]. Le degré d'hydratation a été mesuré expérimentalement par calorimétrie isotherme. Les paramètres à calibrer sont K_{0C3S} , K_{0C2S} , δ_{trC3S} et δ_{trC2S} . L'évolution en fonction du temps du degré d'hydratation est présentée sur la figure 4.7. Les résultats numériques obtenus, comparés avec les données expérimentales de [YE, 03], montrent que le modèle HYMOSTRUC3D permet de prédire convenablement l'hydratation d'une pâte de ciment Portland. Il est à noter que le degré d'hydratation calculé par le modèle HYMOSTRUC3D ne dépend pas de la granulométrie considérée mais de la composition chimique du ciment [BREUGEL, 91].

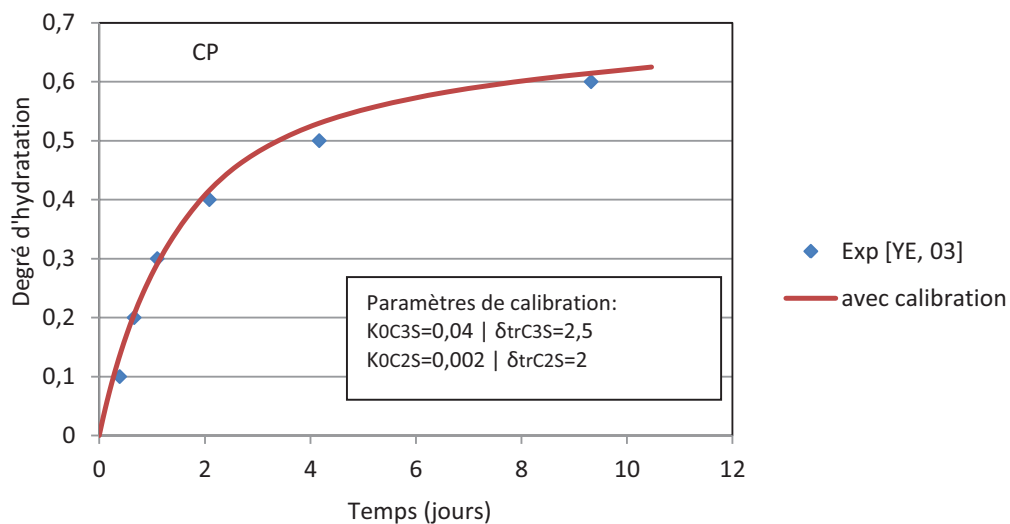


Figure 4.7 – Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps.

De surcroît, une étude de sensibilité sur l'effet des différents paramètres de calibration sur la cinétique d'hydratation est menée. Les plages de valeurs considérées dans cette étude sont tirées de la littérature [BREUGEL, 91] [BREUGEL, 94b]. La figure 4.8 présente l'évolution du degré d'hydratation pour différentes valeurs de K_0 des deux phases de clinker. Au contraire de la phase C₂S, on peut constater que la vitesse initiale de pénétration de la phase C₃S (K_{0C3S}) influe fortement la cinétique d'hydratation. Ce paramètre influe le processus d'hydratation lorsqu'il est gouverné par dissolution des hydrates à l'interface des anhydres donc dès les premiers instants. D'autre part, les résultats obtenus pour différentes plages de valeurs de l'épaisseur de transition (δ_{tr}) des deux phases de clinker considérées dans HYMOSTRUC3D, présentés dans la figure 4.9, montrent que ces paramètres influent sur le processus d'hydratation à partir du 4^{ème} jour, correspondant à la phase de remplissage des volumes résiduels après la dissolution des hydrates à l'interface des anhydres. Elle est gérée dans HYMOSTRUC3D par la diffusion de l'eau à travers les couches d'hydrates. Ainsi, le processus d'hydratation est plus sensible au δ_{tr} de la phase Alite qu'à celui de la phase belite. Finalement, on peut conclure que les paramètres de calibration (K_0 et δ_{tr}) de la phase C₃S du clinker influent fortement l'évolution du degré d'hydratation. Ceci n'est pas étonnant puisque le silicate tricalcique présente 50 à 70% en volume d'un ciment. En plus, la cinétique d'hydratation du C₃S est 10 fois plus rapide que celle du C₂S.

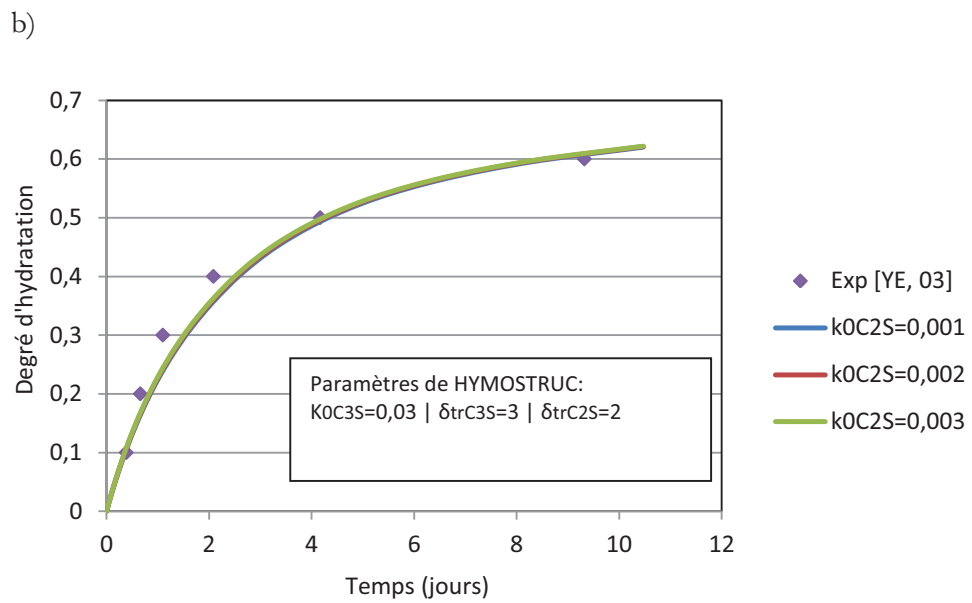
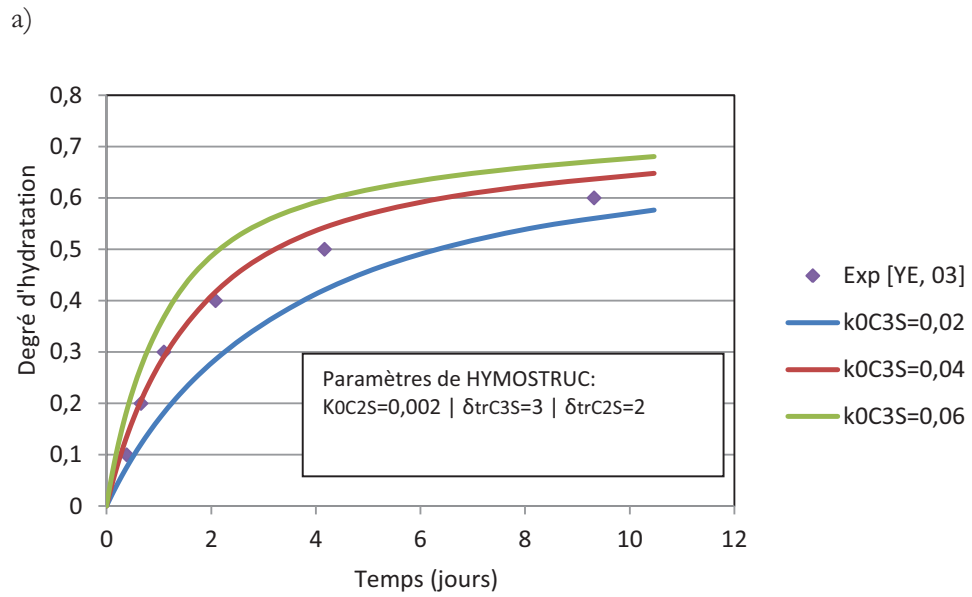


Figure 4.8 – Effet de la vitesse initiale de pénétration (K_0) considérée sur la cinétique d'hydratation pour les deux phases de clinker a) C₃S et b) C₂S.

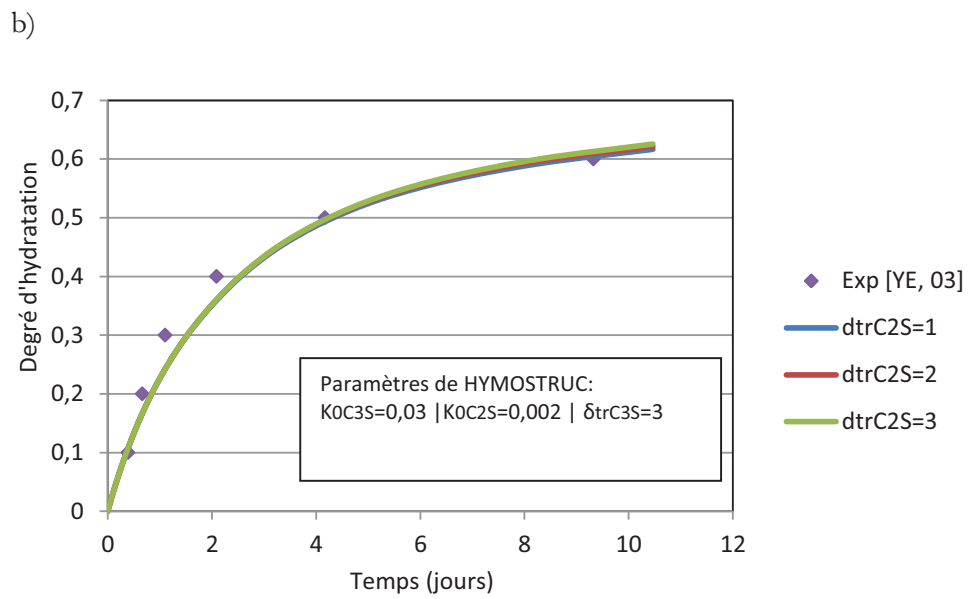
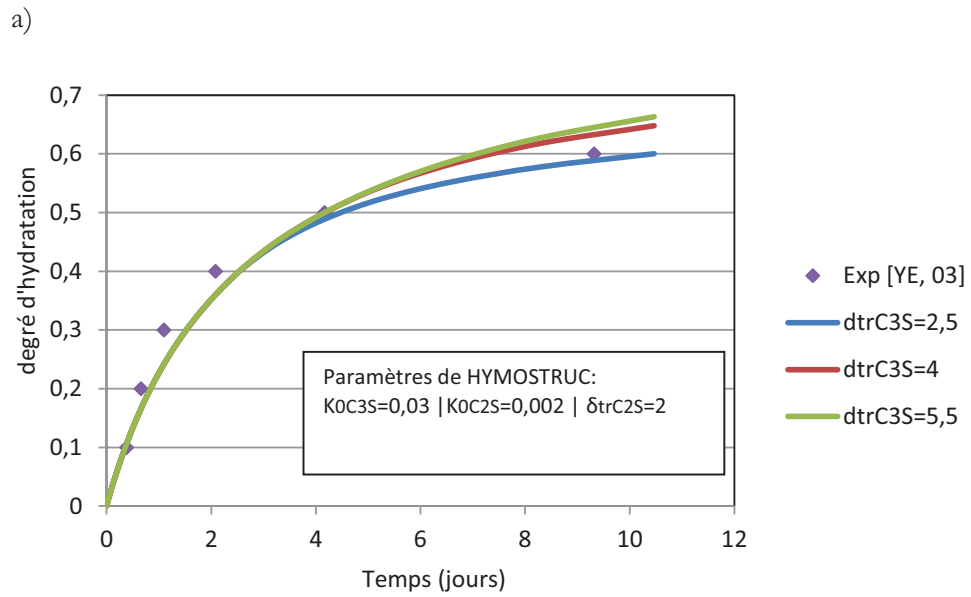


Figure 4.9 – Effet de l'épaisseur de transition (δ_{tr}) considérée sur la cinétique d'hydratation pour les deux phases de clinker. a) C₃S b) C₂S.

b) Proposition d'une modélisation par des paramètres générés par défaut

Dans ce qui suit, nous proposons de modéliser, avec le modèle HYMOSTRUC3D, le processus d'hydratation avec des paramètres de calibration générés par défaut. La simulation numérique est effectuée sur une pâte de ciment (CP) dont le rapport E/C=0,4. Les conditions de conservation sont isothermes. Les résultats numériques obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux de [YE, 03] sur la figure 4.10. On constate que la modélisation avec ces paramètres nous donne des résultats cohérents avec l'expérimentation. Cela nous permet donc de considérer les paramètres générés par HYMOSTRUC3D comme représentatifs pour simuler le processus d'hydratation d'un ciment Portland.

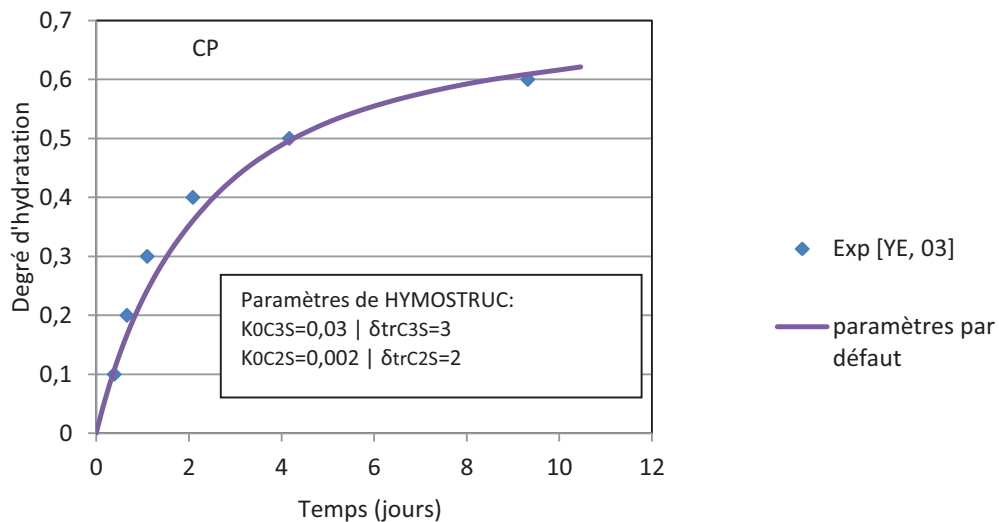


Figure 4.10 – Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps avec des paramètres générés par défaut.

4.6.2 La porosité

L'évolution de la porosité capillaire en fonction du degré d'hydratation est ainsi étudiée. Les résultats pour différents rapport E/C sont indiqués sur la figure 4.11. Ils sont confrontés à des résultats obtenus par le modèle de Powers [Powers, 56] sur des pâtes de ciment (CP). Le modèle HYMOSTRUC3D permet donc d'obtenir des résultats cohérents avec le modèle de Powers. Ceci n'est pas surprenant car, après discrétisation de la microstructure obtenue en pixel, l'algorithme calcule la porosité en comptabilisant les pixels de la phase poreuse divisée sur la somme de tous les pixels. Statistiquement certains pixels sont considérés solides car une partie l'est effectivement, et d'autres pixels sont considérés poreux car une partie l'est aussi, ce qui signifie que certains pixels surestiment une phase au détriment de l'autre et vice-versa pour d'autres pixels. Cette analyse a été rapportée dans

[PIGNAT, 03] [YE, 03]. En effet, la taille minimale d'un pore, limitée à 1 μm par pixel dans la version de HYMOSTRUC3D qu'on possède, a peu d'influence sur la porosité calculée.

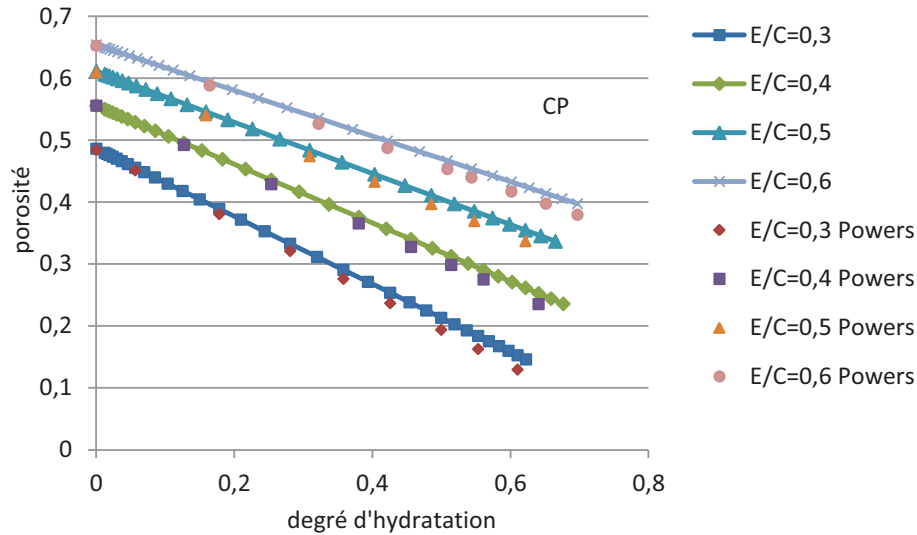


Figure 4.11 – Evolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation pour différents rapport E/C.

4.6.3 Perméabilité à l'eau

Différents volumes représentatifs d'une pâte de ciment (CP) ont été générés par le modèle HYMOSTRUC3D pour un rapport E/C égal à 0,4 et 0,5. Les résultats de simulation de la perméabilité à l'eau sont confrontés sur la figure 4.12 avec les données expérimentales de [YE et al., 06]. Les simulations donnent un ordre de grandeur correct et confirment l'influence du rapport E/C sur l'interconnectivité du réseau poreux. La perméabilité augmente ainsi avec la quantité d'eau de gâchage initial. L'écart entre les résultats numérique et les courbes expérimentales peut être expliqué par les hypothèses simplificatrices considérées dans le modèle. D'une part, il considère le rayon hydraulique minimum dans les calculs, alors que, la perméabilité dépend fortement du rayon de pore critique. Et d'autre part, il ne tient pas compte du retrait d'auto-dessiccation qui ferme les petits pores et la rugosité des pores.

La granulométrie de ciment considérée par le modèle est ainsi loin d'être représentative par rapport à un problème de formation de la microstructure car le diamètre minimum d'une particule réelle de ciment varie entre 0,03 et 0,25 μm . De surcroît, la taille minimale de pixel imposée par le modèle semble insuffisante pour caractériser le rayon hydraulique minimum et la connectivité du réseau poreux. Ceci est illustré sur la figure 4.12, plus l'hydratation avance, donc la porosité diminue, plus la connectivité est 'perdue

artificiellement' lors de la discrétisation. Ce facteur est d'autant plus important que la conductivité d'un cylindre dépend de son rayon hydraulique à la puissance 4, ce qui signifie que si tous les rayons des pores cylindriques sont divisés par deux, la perméabilité du réseau va être seize fois plus petite (cf. équation 4.4).

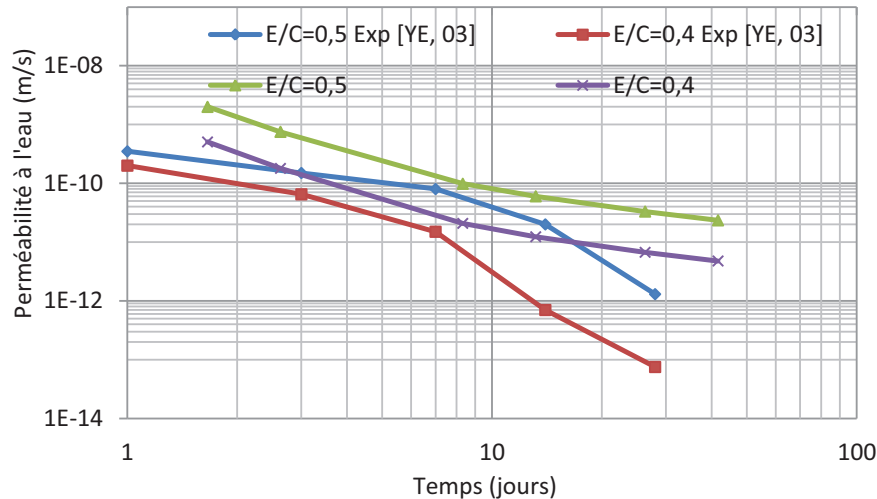


Figure 4.12 – Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps.

4.7 Etude paramétrique

Dans la partie précédente du présent chapitre, le modèle HYMOSTRUC3D a été validé. L'analyse des résultats obtenus nous a permis de confronter les limites de ce type de modèle, notamment la représentation de la géométrie multi-échelle de la structure poreuse des matériaux cimentaires. Dans ce qui suit, et à la lumière de cette analyse, nous proposons d'effectuer une étude paramétrique, avec le modèle HYMOSTRUC3D, afin d'étudier l'influence du rapport E/C, de la surface spécifique et la température initial du mélange sur le degré d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau. Le ciment utilisé dans les simulations numériques est le ciment local de ZAHANA. Les paramètres de calibration de la cinétique d'hydratation sont générés par défaut.

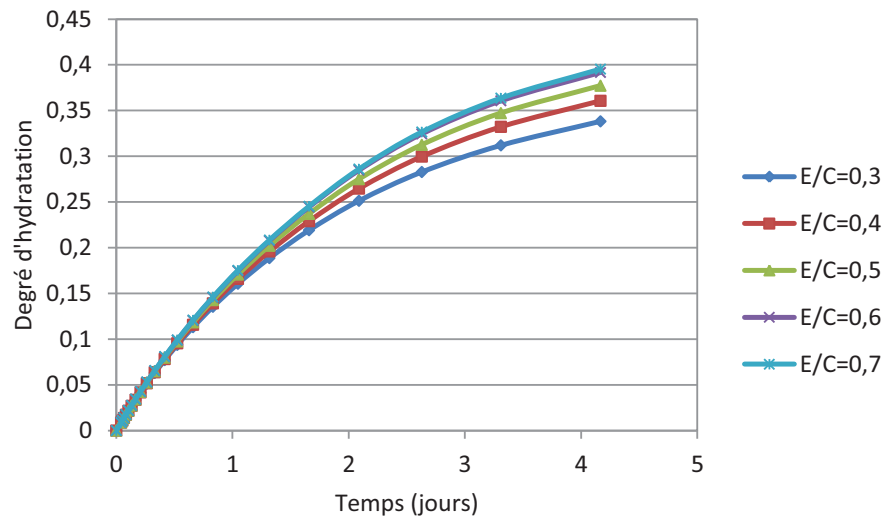
4.7.1 Le degré d'hydratation

a) Influence du rapport E/C

Les simulations numériques, sous conditions isothermes, sont effectuées sur des pâtes de ciment CEM I 42,5 de Zahana dont le rapport E/C varie de 0,3 à 0,7. Les évolutions du degré d'hydratation en fonction du temps pour les différents rapports E/C sont présentées dans la figure 4.13. On peut constater qu'au très jeune âge (1 à 2 jours) le rapport E/C a peu d'influence sur le processus d'hydratation. Par contre, il exerce une forte influence

sur la valeur finale du degré d'hydratation. Plus le rapport E/C est important, plus le degré d'hydratation augmente. Ceci peut être expliqué par l'effet d'inertie du rapport E/C qui laisse place à un effet d'accélération. Quand le rapport E/C dépasse un certain seuil, dans notre cas E/C=0,6, ce phénomène a moins d'importance.

a)



b)

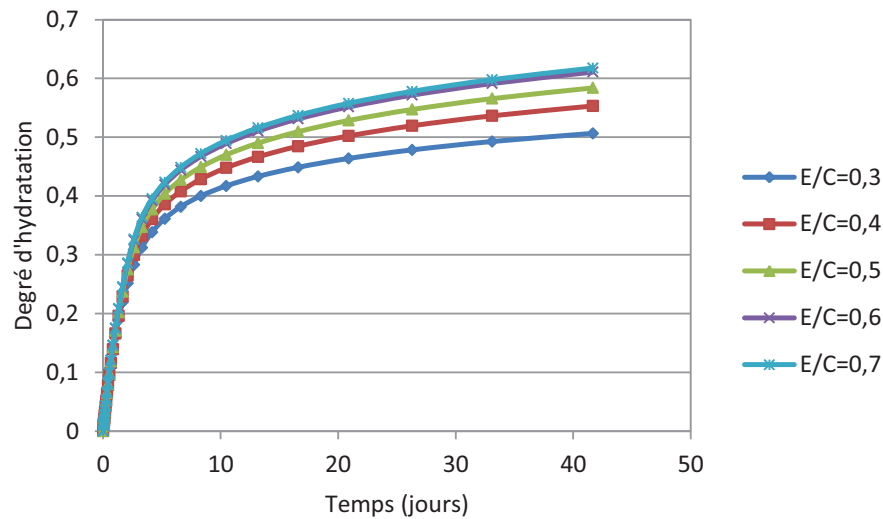


Figure 4.13 – Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différents rapport E/C. a) au jeune âge b) à long terme.

Cependant, le ralentissement de la cinétique d'hydratation, pour les faibles rapports E/C, est expliqué par le manque d'espace disponible entre les grains de ciment pour former les nouveaux hydrates car les grains sont initialement très proches. La consommation et la diminution de la quantité d'eau disponible à l'hydratation a aussi un effet sur le ralentissement de la cinétique d'hydratation. La figure 4.14 illustre l'évolution de l'humidité relative interne de nos pâtes de ciment de ZAHANA en fonction du rapport E/C. La désaturation plus précoce, dans le cas de faibles rapports E/C, limite ainsi le processus d'hydratation, donc la dissolution et la précipitation des hydrates. Les résultats obtenus confirment le seuil de [JANSEN, 95] (aux alentours d'une humidité relative HR=75%). Ce seuil correspond à une teneur en eau où la formation des hydrates est stoppée.

D'autre part, il convient de noter que ce modèle ne décrit pas correctement la cinétique d'hydratation au très jeune âge. En se reportant au paragraphe 1.6.5 portant sur l'influence du rapport E/C sur la cinétique d'hydratation, l'évolution de l'hydratation est plus rapide à faible rapport E/C. Ce phénomène a été expliqué par le niveau de concentration de la solution interstitielle. La concentration ionique est d'autant plus importante que le rapport E/C est faible. La solution est donc plus rapidement sursaturée vis-à-vis des C-S-H et de la portlandite dans des systèmes contenant moins d'eau. Cela se traduit par une précipitation plus rapide de ces espèces et un taux d'hydratation plus élevé dans la période initiale pour de faibles valeurs du rapport E/C.

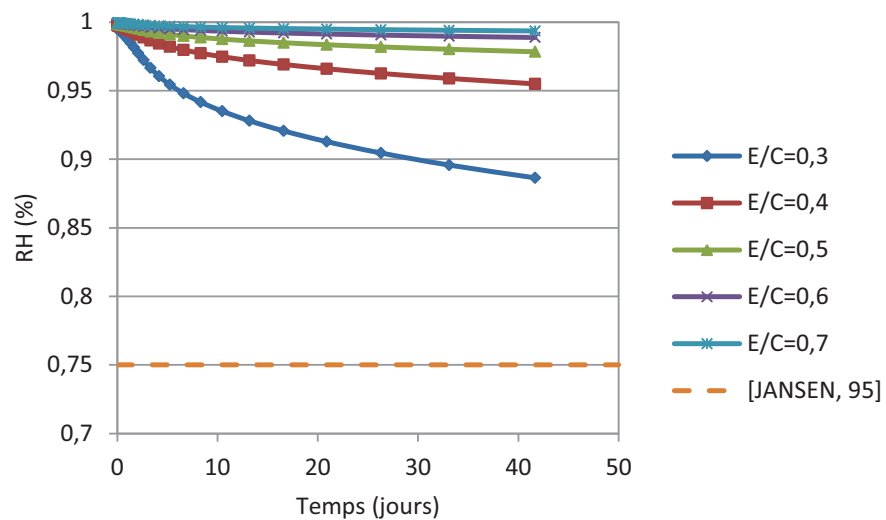


Figure 4.14 – Evolution de l'humidité relative interne en fonction du temps pour différents rapport E/C.

b) Influence de la finesse de ciment

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la finesse de ciment sur le degré d'hydratation. Les simulations numériques, sous conditions isothermes, sont effectuées sur des pâtes de ciment CEM I de Zahana dont le rapport E/C égal à 0,4 et pour différentes surface spécifique Blaine (257(CPZ), 420 et 600). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 4.15. Comme il a été souligné dans le paragraphe 1.6.3, la surface spécifique d'un ciment, directement liée à sa granulométrie, est donc un facteur d'influence important. Elle influe fortement le mécanisme d'hydratation dès les premiers instants. A quantité d'eau initiale égale, plus cette surface est importante, plus le ciment est réactif. Les plus petits grains, à un instant donné, peuvent être complètement hydratés alors que les plus gros ne le sont que très partiellement. Ceci est illustré par l'écart du degré d'hydratation qui existe entre les différentes surfaces spécifiques considérées par cette étude. En outre, l'augmentation du degré d'hydratation, donc de la vitesse de réaction, en raison de la surface spécifique engendre une consommation d'eau plus importante au cours du temps. Ceci est illustré dans la figure 4.16. Ce phénomène rend ce type de ciment très sensible au retrait endogène.

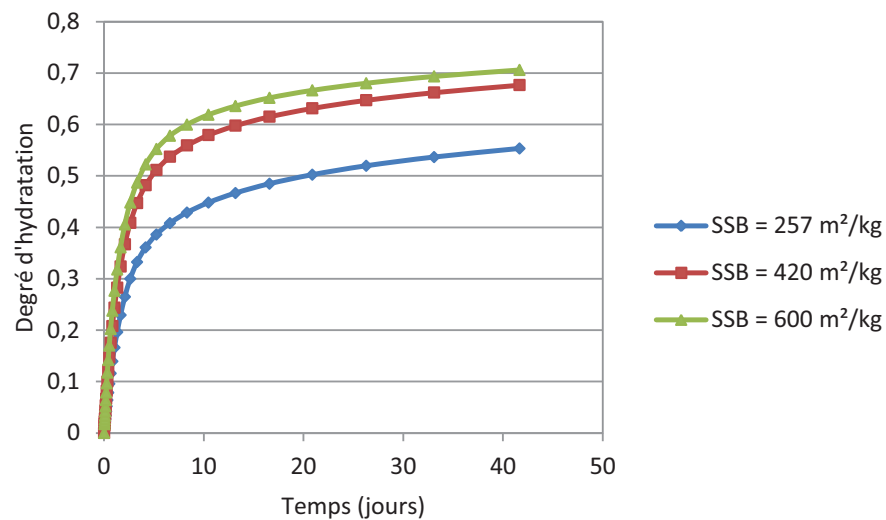


Figure 4.15 – Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques (E/C=0,4).

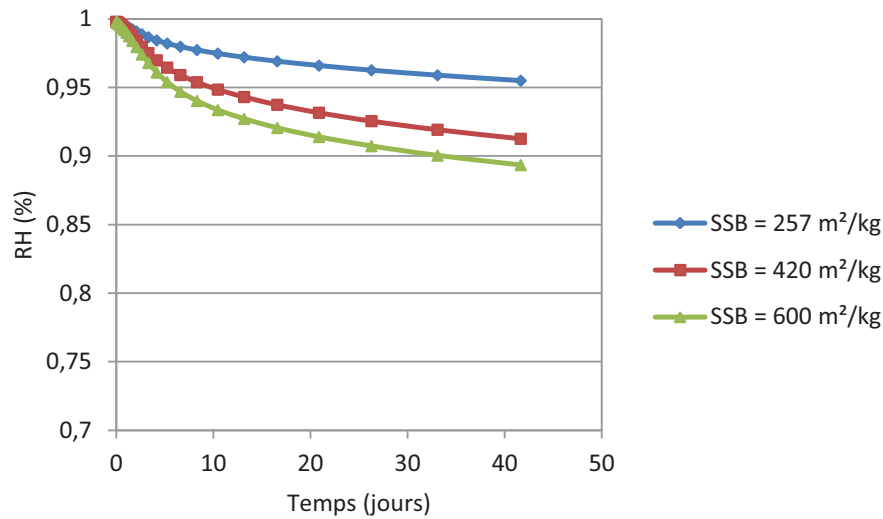
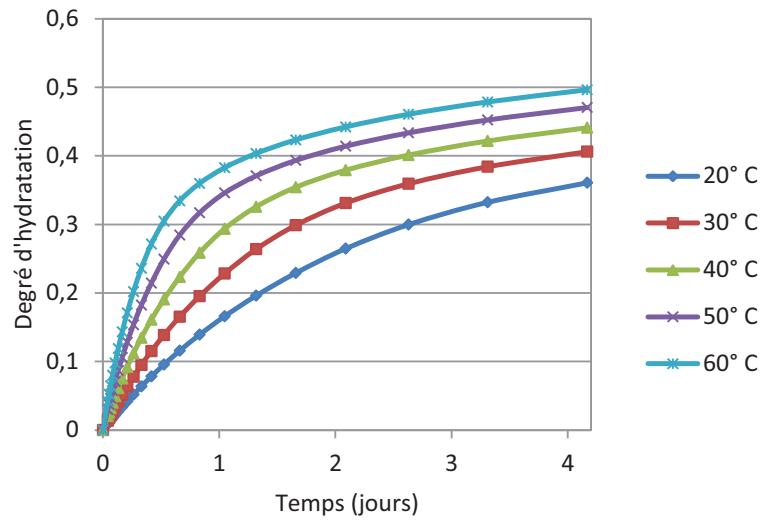


Figure 4.16 – Evolution de l’humidité relative interne en fonction du temps pour différentes finesses de ciment ($E/C = 0,4$).

c) Influence de la température initiale du mélange

Le modèle HYMOSTRUC3D permet de simuler l’effet de la température initiale du mélange sur le degré d’hydratation. Des simulations numériques sont donc effectuées sur une plage de température qui varie entre 20 et 60°C avec un rapport E/C égal à 0,4. La figure 4.17 présente l’évolution du degré d’hydratation pour ces différentes températures. Les résultats obtenus confirment l’importance de ce paramètre sur le processus d’hydratation (cf. le paragraphe 1.6.4). Une température élevée peut accélérer la vitesse d’hydratation de ciment au jeune âge, ce qui conduit notamment en préfabrication à chauffer les pièces pour lesquelles on désire avoir des résistances élevées au bout de quelques heures. Le degré d’hydratation peut être multiplié par un facteur de 2 après une journée d’hydratation lorsque la température passe de 20 à 60°C (cf. figure 4.17.a). Par contre, quand le processus d’hydratation est régi par le régime diffusionnel, le degré d’hydratation est moins sensible à l’augmentation de la température. De plus, comme la figure 4.18 permet de le constater, la consommation de l’eau est d’autant plus importante que la température initiale du mélange est élevée. Ceci est justifié par l’accélération des réactions chimiques.

a)



b)

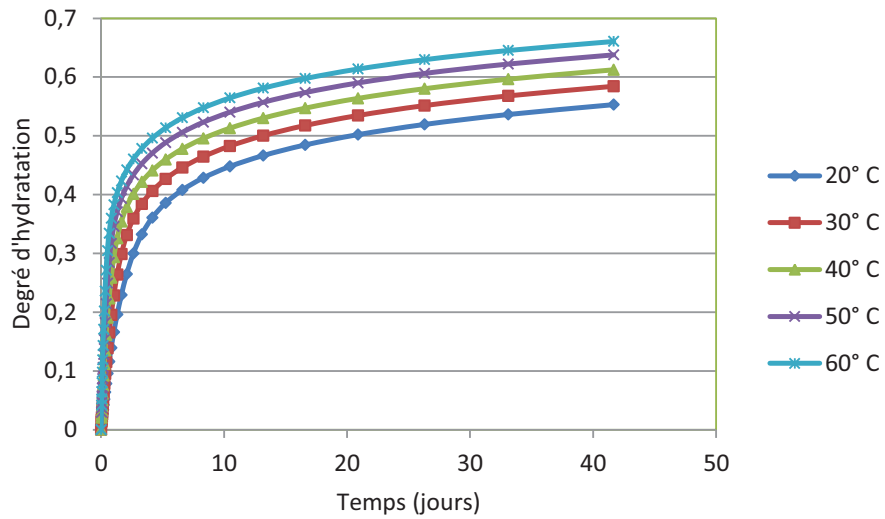


Figure 4.17 – Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange ($E/C=0,4$). a) au jeune âge b) à long terme.

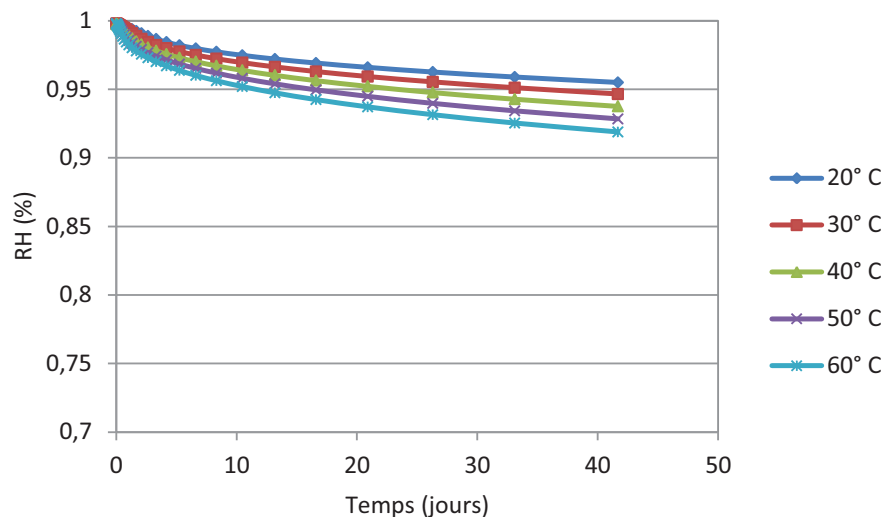


Figure 4.18 – Evolution de l’humidité relative en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange (E/C=0,4).

4.7.2 Etude du développement de la structure poreuse

a) Influence du rapport E/C

Afin d’étudier l’influence du rapport E/C sur le développement de la microstructure, plusieurs simulations numériques sont effectuées avec un rapport E/C qui varie entre 0,3 et 0,7. Les conditions de conservation considérées sont isothermes. L’évolution de la porosité en fonction du degré d’hydratation pour différentes valeurs du rapport E/C est présentée sur la figure 4.19. L’analyse des résultats obtenus nous confirme les données de la littérature (cf. le paragraphe 2.4.1). La porosité capillaire est très sensible à la valeur du rapport E/C initial du mélange. En réduisant le rapport E/C de 0,7 à 0,3, le volume total à combler par les hydrates passe de 67% à moins de 48%.

D’autre part, on peut voir aussi que le remplissage progressif de la porosité intergranulaire par les hydrates, pour les faibles rapports E/C, est plus efficace. Les grains de ciment sont, dans ce cas, très proches les uns des autres. Le facteur de remplissage peut être multiplié par deux pour les faibles rapports E/C. La porosité capillaire s’en trouve alors considérablement réduite. A titre d’exemple, en réduisant le rapport E/C de 0,7 à 0,3, et à un degré d’hydratation égal ($\alpha=0,5$), la porosité passe de 50% à moins de 20%.

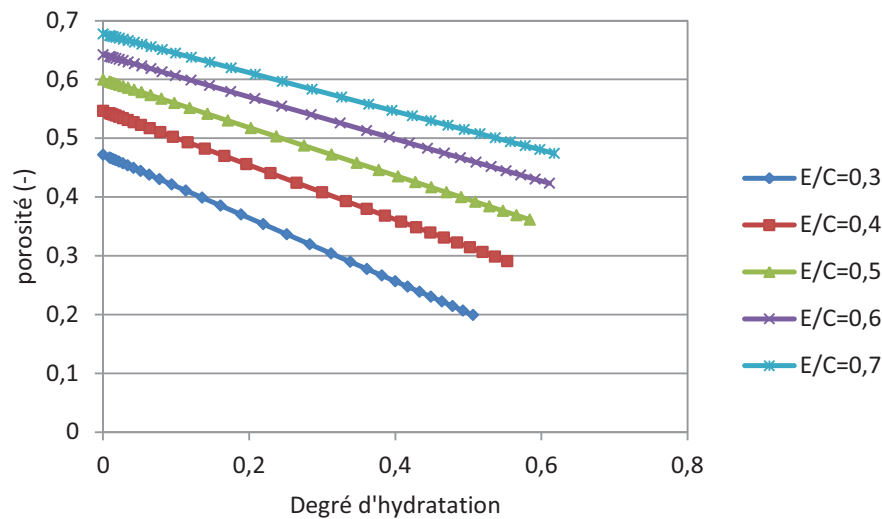


Figure 4.19 – Evolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation pour différents rapports E/C.

b) Influence de la finesse de ciment

Des simulations numériques sont effectuées pour différentes finesses de ciment afin d'étudier leurs effets sur la porosité capillaire. Le rapport E/C est supposé égal à 0,4 et les conditions de cure sont considérées isothermes. L'évolution de la porosité capillaire en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques est illustrée dans la figure 4.20. Les résultats obtenus suivent la même tendance que celles obtenus sur l'évolution du degré d'hydratation (cf. le paragraphe 4.7.1.a). On peut constater que la distribution granulométrique du matériau cimentaire peut aussi diminuer la porosité capillaire.

Au court terme, quand le mécanisme d'hydratation est contrôlé par dissolution et précipitation le facteur de remplissage devient plus important lorsque la surface spécifique passe de 257 à 600 m²/kg. Cette augmentation peut réduire la porosité capillaire finale par 27%. Les particules plus fines sont donc capables de combler au moins partiellement l'espace entre les plus gros grains. Ainsi, la réactivité de ces ciments, avec des surfaces spécifiques plus élevées, permet un remplissage de la porosité initiale du mélange plus efficace. D'autre part, quand la durée de cure dépasse les 7 jours, le mécanisme d'hydratation est moins sensible à la surface spécifique des ciments.

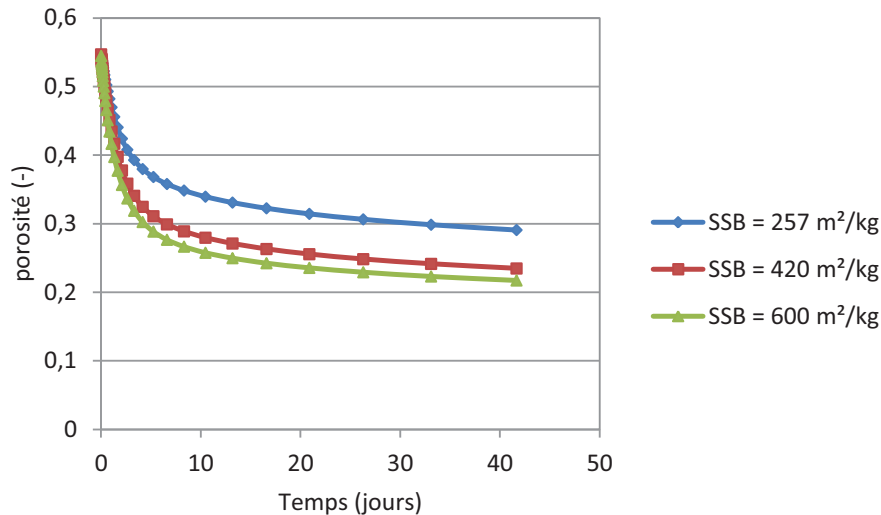


Figure 4.20 – Evolution de la porosité en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques.

c) Influence de la température du mélange initiale

Des simulations numériques sont effectuées sur des pâtes de ciment de ZAHANA (CPZ) dont la température initiale du mélange varie entre 20 et 60°C. Le rapport E/C est considéré égal à 0,4. La figure 4.21 présente les évolutions en fonction du temps de la porosité des pâtes de ciment à différentes températures initiales du mélange. A une journée d'hydratation, la porosité passe de 47% à 37% (soit une diminution de 20%) entre 20 et 60°C. On peut expliquer cette diminution par l'accélération des réactions d'hydratation lorsque la température augmente. Ce phénomène, décrit dans ce modèle par l'équation d'Arrhenius, est dû au caractère thermoactivé du processus d'hydratation. Au fur et à mesure que l'hydratation se poursuit, la cinétique d'hydratation est moins sensible à l'augmentation de la température. Quand la durée de cure dépasse 3 jours, une diminution de 17 % de la porosité est enregistrée entre 20 et 60°C.

D'autre part, il est bien connu que la température influe la nature, la morphologie et la stabilité des hydrates formés. Des résultats expérimentaux montrent que l'augmentation de la température engendre, à long terme, une porosité plus grande en raison d'une microstructure plus hétérogène (cf. le paragraphe 1.6.4). Ce type de modèle ne permet pas donc de prendre en compte ce changement de la microstructure.

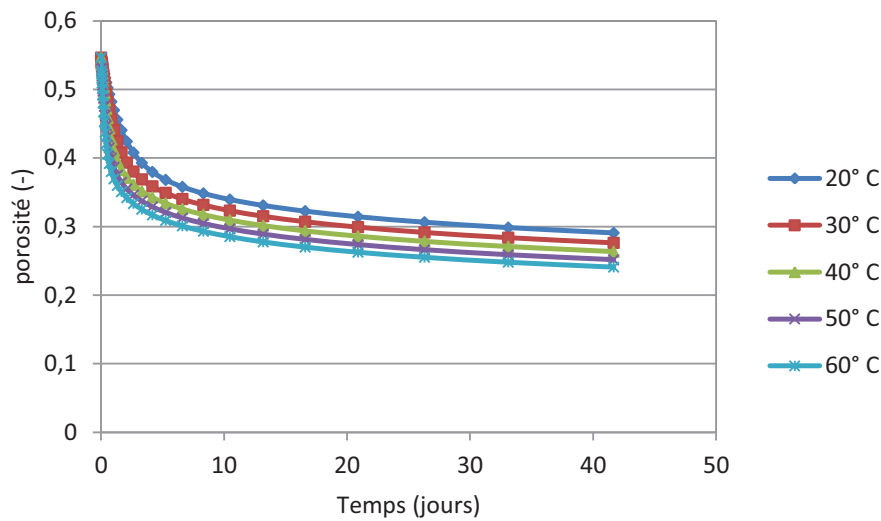


Figure 4.21 – Evolution de la porosité en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange.

4.7.3 La perméabilité à l'eau

a) Influence du rapport E/C

Dans cette partie les simulations sont effectuées avec des conditions de cure isothermes. La figure 4.22 présente les résultats obtenus de la perméabilité à l'eau pour différents rapports E/C. L'évolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps suit la même tendance que celle de la porosité. La chute de la perméabilité, au cours du temps, peut être interprétée comme le résultat d'une transformation de la structure poreuse. Avant cette transformation le réseau capillaire est continu, on peut aller d'un endroit à un autre du réseau sans avoir à traverser les petits pores d'hydrates. Par contre, à un degré d'hydratation plus élevé le réseau capillaire est de plus en plus fin et discontinu où il faut absolument passer à travers des pores 100 à 1000 fois plus petits.

De plus, ces résultats nous confirment l'effet du rapport E/C sur la perméabilité à l'eau finale. Cette dernière est réduite par un facteur de 100 lorsque le rapport E/C passe de 0,3 à 0,7. D'autre part, la figure 4.23 nous donne la relation entre la perméabilité à l'eau et le rapport E/C. Cette présentation nous permet d'avoir une idée sur l'interconnectivité du réseau poreux. Le rapport E/C influe donc fortement l'interconnectivité du réseau capillaire. Quand le rapport E/C dépasse un seuil de 0,7, la perméabilité à l'eau augmente très vite car les pores capillaires sont reliés entre eux. Ceci est cohérent avec les données de la littérature [BENTZ et al., 91][POWERS et al., 54] (cf. le paragraphe 3.2.4.a). D'autre part, quand le rapport E/C initial du mélange diminue en dessous de cette valeur, la segmentation du réseau poreux s'obtient à des degrés d'hydratation plus faibles. Les bétons à faible rapport E/C peuvent donc être exposés plus jeunes aux environnements agressifs sans dommage.

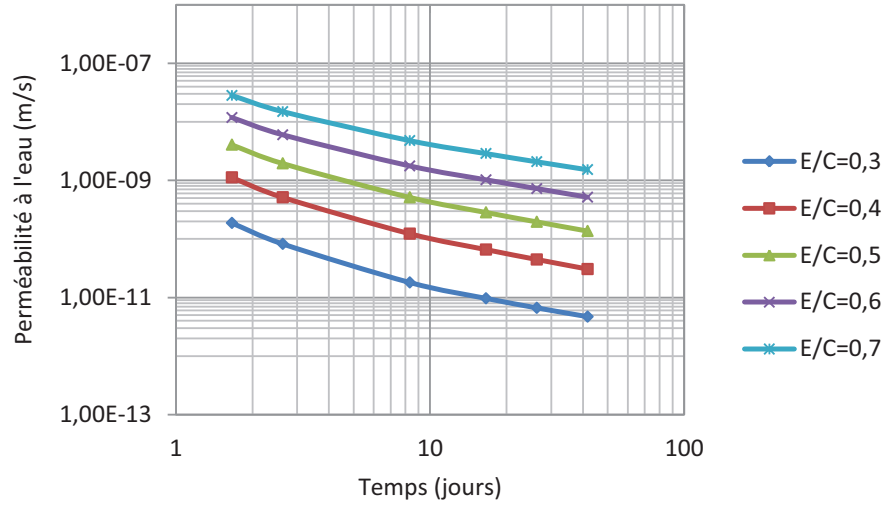


Figure 4.22 – Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps pour différents rapport E/C.

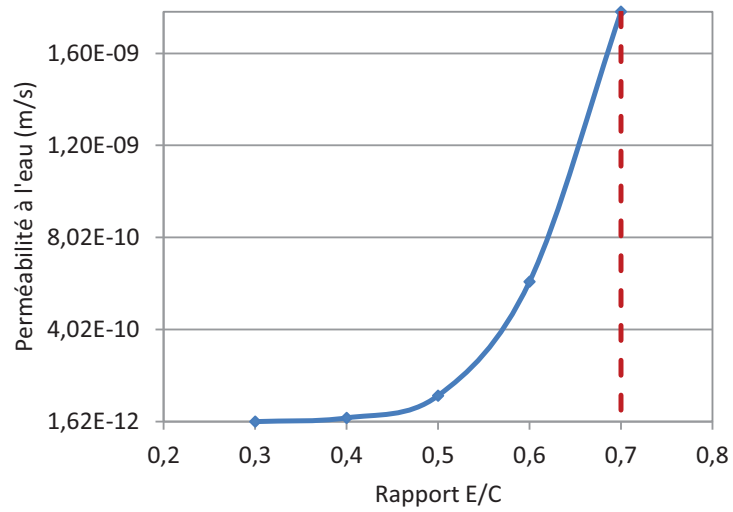


Figure 4.23 – Relation entre la perméabilité à l'eau et le rapport E/C, avec un degré d'hydratation égal à 0,6.

b) Influence de la finesse de ciment

Des simulations numériques sont effectuées avec différentes surfaces spécifiques afin d'étudier leurs effets sur la perméabilité à l'eau. Les conditions de cure sont considérées isothermes. Les évolutions de la perméabilité à l'eau en fonction du temps obtenues pour un rapport E/C égal à 0,4 sont illustrées dans la figure 4.24. On peut constater que la surface spécifique influe fortement la perméabilité à l'eau. Plus la finesse de ciment est grande, plus la perméabilité à l'eau est faible. Ceci peut être expliqué par le raffinement de la porosité capillaire quand la surface spécifique est importante. Cependant, il convient de noter qu'un ciment plus fin développera un retrait endogène plus important. Cette fissuration qui modifie localement les paramètres de transfert, notamment la perméabilité à l'eau, n'est pas considérée dans ce modèle.

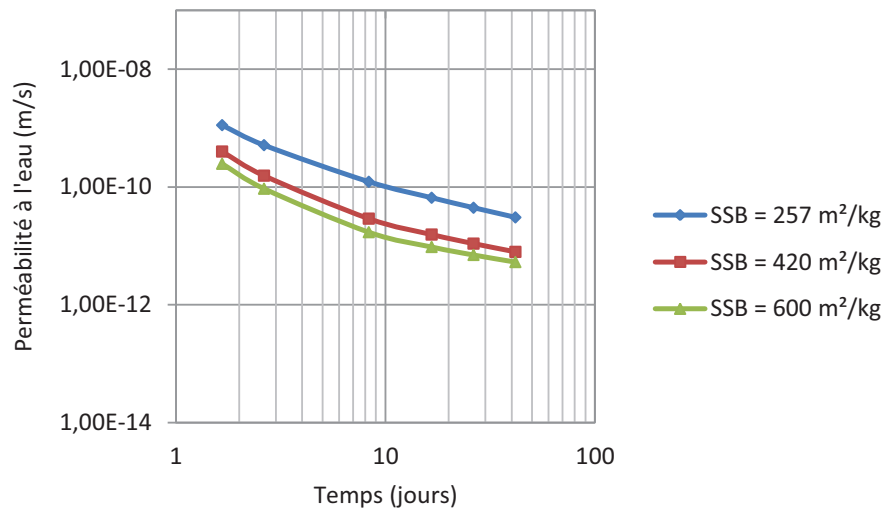


Figure 4.24 – Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps pour différentes surfaces spécifiques (E/C=0,4).

c) Influence de la température du mélange initial

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de la température initiale du mélange sur la perméabilité à l'eau. La figure 4.25 présente les résultats des simulations numériques sur des pâtes de ciment de Zahana avec un rapport E/C égal à 0,4. On peut constater que les évolutions de la perméabilité suivent la même tendance que celles de la porosité : à un instant donné, une augmentation de la température engendre une forte diminution de la perméabilité à l'eau. Ceci est expliqué par l'accélération du processus d'hydratation ce qui engendre un remplissage de la porosité capillaire plus rapide. L'influence de la température sur la perméabilité à l'eau diminue au fur et à mesure que l'hydratation progresse. Ceci peut être expliqué par le changement du mécanisme d'hydratation au cours du temps. Le régime diffusionnel est moins sensible à l'augmentation de la température.

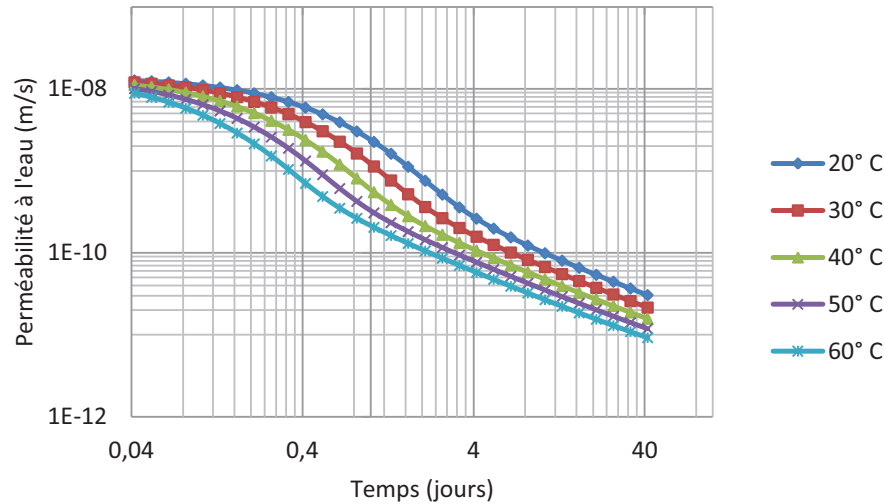


Figure 4.24 – Evolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps pour différentes températures initiales du mélange (E/C=0,4).

4.8 Conclusion

Ce chapitre a été dédié à une étude paramétrique basée sur un modèle associé au développement de la microstructure.

Dans un premier temps, la validation du modèle nous a permis de déduire les principales hypothèses simplificatrices exploitées. Nous avons montré que le modèle d'hydratation choisi permet de prédire correctement l'évolution de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland en fonction du temps. Ce paramètre ne dépend pas de la granulométrie mais de la composition chimique du ciment. De plus, ce modèle microstructural permet d'estimer la porosité et la perméabilité d'une pâte de ciment Portland. Dans une approche par pixel la porosité calculée est proche de la valeur exacte, mais il est clair que la connectivité et la distribution de tailles des pores dépendent de la taille du pixel choisi. Plus le pixel est grand et plus la connectivité se perd lors de la discrétisation. La prédiction de la perméabilité nous a permis de confronter la capacité des modèles de développement de la microstructure, notamment HYMOSTRUC3D, à représenter correctement la géométrie et l'aspect multi-échelle de la structure poreuse des matériaux cimentaires.

Le modèle HYMOSTRUC3D a été utilisé par la suite pour étudier l'effet de quelques paramètres sur le degré d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau d'un ciment très utilisé dans la région (Ciment de Zahana). Cette étude nous a permis de montrer l'effet important du rapport E/C sur la cinétique d'hydratation et le développement de la microstructure poreuse. Le rôle fondamental joué par la finesse de ciment et la température initiale du mélange dans l'activation du processus d'hydratation est ainsi étudié. Ces deux paramètres permettent une réduction de la porosité capillaire et donc de la perméabilité à l'eau. D'autre part, l'analyse des résultats obtenus a permis de relever d'autres limites, notamment l'incapacité de ce type de modèle à considérer les modifications de la

microstructure poreuse dues à l'augmentation de la température ou bien au retrait. Enfin, et malgré les limites enregistrées, ce type de modèle basé sur le développement de la microstructure, reste un moyen très précieux qui permet un gain de temps important et aussi une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Conclusion générale

Ce mémoire avait pour objectif d'étudier les phénomènes de transport au sein des matériaux cimentaires, ainsi, de faire une étude paramétrique basée sur un modèle développé dans la littérature. Il s'agissait :

- En premier lieu, d'étudier en détails les phénomènes physico-chimiques entrant en jeu lors du processus d'hydratation des matériaux cimentaires, ainsi, de décrire le processus de formation de la structure poreuse, notamment la porosité capillaire. Puis, d'étudier en détails les phénomènes de transport au travers des matériaux cimentaires.
- En deuxième lieu, de modéliser l'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau au cours du temps en se basant sur le modèle HYMOSTRUC3D, puis, d'étudier l'importance de quelques paramètres sur ces phénomènes.

...sur l'étude bibliographique

L'hydratation d'un ciment Portland est une somme de processus chimiques qui conduisent à la transformation de phases anhydres en différentes phases hydratées. Ces transformations chimiques s'accompagnent d'un ensemble de processus physiques qui participent à la construction de la microstructure de la pâte de ciment. Souvent, la quantité d'hydrates formés est insuffisante pour remplir entièrement l'espace initialement rempli d'eau. Les caractéristiques de ce volume résiduel, dit la porosité capillaire, sont intimement liées à la durabilité d'un béton.

Deux grandeurs physiques permettent de caractériser l'aptitude des bétons à résister à l'intrusion des agents agressifs dans son réseau poreux : la perméabilité et la diffusion. Ces deux grandeurs correspondent à deux mécanismes bien distincts de transport. La perméabilité définit la capacité d'un milieu poreux à être traversé par un fluide sous un gradient de pression. Par contre, la diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet d'un gradient de concentration.

Nous avons vu que les lois et les modèles qui définissent ces phénomènes ont un champ d'application limité. Il s'agit souvent de simplification. A titre d'exemple, les interactions électriques entre l'espèce diffusante et les ions de la solution interstitielle ne sont généralement pas prises en compte lors de la détermination du coefficient de diffusion. La complexité des matériaux cimentaires rend l'élaboration de modèles prédictifs des transferts délicate.

De plus, les résultats des différentes méthodes de caractérisation au laboratoire, de la structure poreuse ou bien les propriétés de transport, sont très dépendants des conditions d'essais. Ainsi, il convient de signaler qu'ils existent différents dispositifs expérimentaux pour estimer la perméabilité et la diffusion ionique, néanmoins, il n'existe pas à l'heure actuelle des méthodes appliquées unanimement par l'ensemble de la communauté scientifique.

Nous avons vu que les propriétés de transport dépendent fortement de l'interconnexion des pores capillaires. La porosité capillaire est principalement liée au rapport E/C et à l'hydratation. L'utilisation d'un béton avec ajouts minéraux peut améliorer les propriétés de transport. Cependant, les bétons préparés avec ces produits sont très sensibles aux conditions de cure. La présence des granulats, dans le cas des mortiers et bétons, n'a pas effet significatif sur la perméabilité et la diffusion ionique. L'augmentation des coefficients de transports dans l'auréole de transition formée autour des granulats est compensée par l'augmentation de la tortuosité occasionnée par les granulats. D'autre part, l'interconnexion du réseau poreux initial avec des fissures de différentes origines peut participer à l'augmentation de la porosité totale et donc les propriétés de transport.

...sur l'étude paramétrique

Dans cette partie, le processus d'hydratation, la porosité et la perméabilité à l'eau ont été simulés numériquement par le modèle HYMOSTRUC3D de K. Breugel. Le ciment utilisé dans cette étude est le ciment CEM I 42,5 de Zahana (Ouest d'Algérie). Cette étude a mis en évidence le rôle important du rapport E/C sur le processus d'hydratation, ainsi, sur l'interconnectivité de la porosité capillaire. Ce phénomène a été étudié à la base de simulation de la perméabilité à l'eau. L'étude de l'influence de la finesse de ciment et la température initiale du mélange sur les phénomènes de transport ciblés par cette étude a permis de montrer leurs rôles importants sur l'activation du processus d'hydratation et sur le remplissage de la porosité capillaire. Enfin, et malgré les limites relevées sur ce type de modèle basé sur le développement de la microstructure, il reste un outil très précieux qui permet une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Perspectives

Sur le plan théorique, l'étude bibliographique sur les phénomènes de transport pourra être complétée en considérant les éventuelles modifications de la structure poreuse d'un matériau cimentaire soumis à une agression chimique. Il s'agit du transport réactif où d'autres phénomènes sont mis en jeu, tels que, la dissolution, la précipitation et l'absorption. Ces phénomènes modifient considérablement les expressions de transport.

Sur le plan numérique, une des voies, pour rendre les modèles de développement de la microstructure plus performants dans la représentation de l'aspect multi-échelle de la structure poreuse des matériaux cimentaires, pourrait être de les combiner avec différentes méthodes d'investigation expérimentales et exploiter la complémentarité de leurs données.

Bibliographie

- [1] Bétons et mortiers – Essai de perméabilité à l'eau – mode opératoire d'essai EDF – CEMETE, 9 p, 1986.
- [AITCIN, 03] P.C. Aitcin. The durability characteristics of high performance concrete : a review. *Cement and Concrete Composites*, 25 :409–420, 2003.
- [AVRAMI, 39] M. Avrami, Kinetics of phase change: I. General theory. *Journal of Chemical physics*, 7: 1103-1112, 1939.
- [ADAM et al., 06] T. ADAM, O. KROGGEL and P. GRUEBL. Influence of the relative humidity on the hydration kinetics of concrete. In 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, 2006.
- [ACKER, 88] P. Acker, Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique, Thèse de Doctorat, ENPC Paris, 1988.
- [AFPC-AFREM, 98] Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte-rendu des Journées Techniques AFPC-AFREM "Durabilité des Bétons", Toulouse, France, 11- 12 décembre 1997.
- [ARLIGUIE et al., 07] G. Arliguie, H. Hornain, *GrandDuBéton : Grandeurs associées à la durabilité des bétons*, Presses Ponts et Chaussées, 2007.
- [ALIGIZAKI, 06] K. K. Aligizaki, Pore structure of cement-based materials : testing, interpretation and requirements, Taylor & Francis, Abingdon, 2006.
- [AMIR et al., 03] E. Amir, D. Menashi, J.O. Cohen, Influence of aggregate size, Water cement ratio and age on the microstructure of interfacial transition zone, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, N°. 11, pp. 1837-1949, 2003.
- [ACKER et al., 02] P. Acker and V. Michaud-Poupardin, limiter la fissuration: conditions indispensables à la durabilité des structures en béton, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 238: 13-24, 2002.
- [AFGC, 04] AFGC, "Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Indicateurs de durabilité", document scientifiques et techniques, juillet 2004.
- [AIT-MOKHTAR et al., 99] A. Ait-Mokhtar, O. Amiri, S. Sammartino, Analytic modelling and experimental study of the porosity and permeability of porous medium – application to cement mortars and granitic rock. *Magazine of Concrete Research*, 51(6), 391-396, 1999.
- [ADENOT, 92] Adenot, F. Durabilité Du Béton : Caractérisation et Modélisation Des Procédés Physiques et Chimiques de Dégradation Du Ciment, PhD thesis, Université d'Orléans, France, 1992.
- [BARCELO, 01] Barcelo, L. , Influence de la caractéristique des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge, Ecole Normale Supérieure de Cachan, PhD. Thesis, 2001.
- [BOIVIN, 99] Garcia Boivin, Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, PhD Thesis, 1999.

- [BOURDETTE, 94] B. Bourdette, « Durabilité du mortier – Prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération », INSA Toulouse, Thèse, 1994.
- [BISHNOI, 08] S. Bishnoi, Vector Modelling of Hydrating Cement Microstructure and Kinetics. PhD Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.
- [BENTZ, 99] D. P. BENTZ. Modelling cement microstructure : pixels, particles and property prediction. *Materials and Structures*, 32 : 187–195, 1999.
- [BENTZ, 97] D. P. BENTZ. Three-dimensional computer simulation of portland hydration and microstructure development. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1) : 3–21, 1997.
- [BENTZ, 97a] Bentz, D. P. and Remond, S., 'Incorporation of Fly Ash into a 3-D Cement Hydration Microstructure Model', NISTIP, 6050, U.S. Dept. of Commerce, August 1997.
- [BENTZ et al., 98a] Bentz, D. P., Waller, V. and de Larrard, F., 'Prediction of the adiabatic temperature rise in conventional and high-performance concretes using a 3-D microstructure model', *Ibid.* 28 (2) 285-297, 1998.
- [BENTZ, 06] Bentz, D.P., Modeling the influence of limestone filler on concrete hydration using CEMHYD3D, *Cement and Concrete Composites*, 28 : 124-129, 2006.
- [BENTZ et al., 92] Bentz D., Garboczi E. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity. *Materials and Structures*, 25, p. 523-533, 1992.
- [BENTZ et al., 95] Bentz D.P., Quenard D.A., Baroghel-Bouny V., Garboczi E. et Jennings H.M., Modeling drying shrinkage of cement paste and mortar – 1. Structural models from nanometers to millimeters, *Materials and structures*, 28(182), 450-458, 1995.
- [BENTZ, 00] D. P. BENTZ. CEMHYD3D: a three dimensional cement hydration and microstructure development modelling package. Rapport technique, National Institute of Standards and Technology, NISTIR 6485, 2000.
- [BULLARD et al., 06] W. Bullard, E.J. GARBOCZI, A model investigation of the influence of particle shape on Portland cement hydration, *Cem. Concr. Res.*, 36 :1007-1015, 2006.
- [BENTZ et al., 99] D. P. BENTZ S. REMOND. Incorporation of fly ash into a 3D cement hydration microstructure model. Rapport technique, National Institute of Standards and Technology, Note technique NISTIR 6050, 1999.
- [BERNARD et al., 03] O. Bernard, F. J. Ulm, E. Lemarchand, A multiscale micromechanics-hydration model for the early age elastic properties of cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 33: 1293-1309, 2003.
- [BENTZ, 00b] Bentz, D.P., Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials II. Multi-scale modeling of concrete diffusivity, *Cement and Concrete Research*, 30 :1121-1129, 2000.
- [BRESSON, 06] BRESSON A., Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge, mémoire pour l'obtention du grade de maître ès science, Université de Laval, 2006.
- [BEZJAK, 80] A. BEZJAK, on the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 10 : 553-563, 1980.
- [BENTZ et al., 99c] D. P. BENTZ, E. GARBOCZI, C. HAECKER and O. JENSEN, Effect of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 29 : 1663-1671, 1999.

- [BENTZ et al., 98b] D. P. BENTZ, C. HAECKER. An argument for using coarse cements in high-performance concretes. *Cement and Concrete Research*, 29 : 615-618, 1998.
- [BENTZ, 05] Bentz, D.P., Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spacial consideration. *Cement and Concrete Research*, 36: 238-244, 2005.
- [BAROGHEL-BOUNY, 94] Baroghel-Bouny, V., Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, Ecole Nationale des ponts et chaussées, Thèse de Doctorat, 1994.
- [BENTZ et al., 97b] D. P. BENTZ, A. SNYDER and E. STUTZMAND, Hydration of Portland cement: the effects of curing conditions. In 10th International congress on the chemistry of cement, 1997.
- [BAZANT, 72] Z. P. BAZANT. Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 2 :1-16, 1972.
- [BAROGHEL-BOUNY et al., 02] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, G. Croquette, L. Divet, J. Gawsewitch, J. Godin, D. Henry, G. Platret et G. Villain, Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire, LCPC, n°58, 2002.
- [BAROGHEL-BOUNY, 07] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials – Part I : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, N° 3, pp.414-437, 2007.
- [BENTZ et al., 91] D. P. BENTZ and E. GARBOCZI, Percolation of phases in a three dimensional cement paste microstructure model. *Cement and Concrete Research*, 21 : 325, 1991.
- [BOUZOUBAA et al., 05] N. Bouzoubaâ and S. Foo, Utilisation de cendres volantes et de laitier dans le béton : guide des règles de l'art. Technical report, Laboratoire de la technologie des matériaux, 2005.
- [BOURDETTE et al., 95] B. Bourdette, E. Ringot, J.P. Ollivier, Modelling of the transition zone porosity, *Cement & Concrete Research*, vol.25, p. 741-751, 1995.
- [BISSCHOP et al., 08] J. Bisschop, J.G.M. Van Mier, Effect of aggregates and microcracks on the drying rate of cementitious composites. *Cement & Concrete Research*, 38: 1190-1196, 2008.
- [BENTZ et al., 07] D.P. Bentz, N.S. Martys, A stokes permeability solver for three-dimensional porous media, NIST international Report 7416, 2007.
- [BOLDUC, 09] L.S. Bolduc, Etudes des propriétés de transport du béton projeté, Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Université de Laval, QUEBEC, 2009.
- [BEAR, 72] J. Bear. Dynamics of fluids in porous media, Dover publications Inc, New York, 1972.
- [BAROGHEL-BOUNY et al., 01] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, O. COUSSY, Isothermal drying process in weakly permeable cementitious materials - Assessment of water permeability, *Materials science of concrete: transport in cement-based materials*, Special volume: Proceedings of International Conference on ion and mass transport in cement-based materials, oct. 4-5, 1999, University of Toronto, Canada (Ed. by R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, J. Marchand & J.J. Beaudoin, American Ceramic Society, Series Editor J.P. Skalny, 2001), pp 59-80.

- [BONNET et al., 08] S. Bonnet, A Khelidj, La durée de vie des ouvrages en béton armé situés sur la façade atlantique, Report n°2-1, Concrete in marine environment, MEDACHS – Interreg IIIB Atlantic Space – Project N° 197, 2008.
- [COURARD, 99] L. Courard, De la complexité du phénomène de création de l'interface entre un béton support et un système de réparation, Colloque : Journée d'étude CEP - LIN - MET, Bruxelles, 1999.
- [CHAUSSADENT et al., 01] T. CHAUSSADENT, V. BAGHOGE BOUNY, N. RAFAI, A. AMMOUCHE et H. HORNAIN, Influence du rapport E/C sur l'hydratation, la microstructure et les déformations endogènes de pâtes de ciment durcies. Revue française de génie civil, 5 : 218-230, 2001.
- [CHOINSKA, 06] M. Choinska, Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2006.
- [CONCIATORI, 05] Conciatori, D., Effet du microclimat sur l'initiation de la corrosion des aciers d'armature dans les ouvrages en béton armé, Thèse de doctorat, Département de génie civil, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 148 pages, 2005.
- [CARMAN, 56] Carman P.C., flow of gases through porous media., London: Butterworths scientific publications, 169p, 1956.
- [CARE, 03] S. Caré, Influence of aggregate on chloride diffusion coefficient into mortar, Cement and Concrete Research, 33 (7), 1021-1028, 2003.
- [CHAUSSADENT et al., 99] T. Chaussadent, G. Arliguie, AFREM test procedures concerning chlorides in concrete : extraction and titration methods, Materials and structures, Vol.32, 230-234, 1999.
- [COLLEPARDI et al., 70] M. Collepardi, A. Marcialis, and R. Turriziani, The kinetics of chloride ions penetration in concrete., II Cemento, vol. 67, pp. 157-164, 1970.
- [CARCASSES et al., 05] CARCASSÈS M., JULIEN S., SCHIETTEKATE , Conclusions on the performance of materials based on CHLORTEST project, Resistance of concrete to chloride ingress, from laboratory to infield performance, Alicante, 2005.
- [DABIC et al., 00] P. Dabic, R. Krstulovic and D. Rusic, A new approach in mathematical modeling of cement hydration development. Cement and Concrete Research, 30:1017-1021, 2000.
- [DE SA, 07] C. DE SA, Influence des gradients et des incompatibilités de déformation, PhD thesis, Ecole normale supérieure de Cachan, 2007.
- [DAIAN et al., 95] J. F. Daian, J. P. Laurent, « Structure poreuse et transport d'humidité dans les roches », Cours européen sciences et matériaux du patrimoine culturel, 1995.
- [DIAMOND, 00] S. Diamond, Mercury porosimetry an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement based materials, Cement and Concrete Research, 30:1517-1525, 2000.
- [DIAMOND, 99] S. Diamond, Aspect of concrete porosity revisited, Cement & Concrete Research, 29 : 1181-1188, 1999.
- [DHIR et al., 89] R.K. Dhir, P.C. Hewlett, Y.N. Chan, Near surface characteristics of concrete : intrinsic permeability, Mag. Conc. Res., 41, p.87-97, 1989.
- [DELAGRAVE et al., 97] A. DELAGRAVE, J.P. BIGAS, J.P. OLLIVIER, J. MARCHAND, M. PIGEON, Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars, Advanced cement based materials, 5, p. 86-92, 1997.

- [DHIR et al., 93] R.K. DHIR, M.R. JONES et A.E. ELGHALY, PFA concrete: Exposure temperature effects on chloride diffusion, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No. 5, pp. 1105-1114, 1993.
- [ESPINOSA et al., 06] R. M. Espinosa, L. Franke, Ink-bottle Pore Method : Prediction of hygroscopic water content in hardened cement paste at variable climatic conditions, *Cement & Concrete Research*, 36, pp. 1954-1968, 2006.
- [EL-DIEB et al., 95] A.S. El-bieb, R.D. Hooton, Water permeability measurement of high performance concrete using high-pressure triaxial cell, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n° 6, pp 1199-1208, 1995.
- [EDVARSDEN, 99] C. Edvardsen, Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, *ACI Materials Journal*, V.96, N°40, pp. 448-454, 1999.
- [FELDMAN et al., 68] R.F. Feldman and P.J. Sereda, A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties..., *Materials and structures*, vol. 6, pp. 509-519, 1968.
- [FUJII et al., 74] K. Fujii and W. Kondo, Kinetics of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of The American Ceramic Society*, 57 (N°11): 492-502, 1974.
- [FELDMAN, 83] R.F. Feldman, Significance of porosity measurements on blended cement performance, 1st Int. Conf. on the Use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete, Montebello, V.M. Malhotra Ed., ACI, SP-79, 1, p. 415-433, 1983.
- [FAGERLUND, 93] Fagerlund, G., The long time water absorption in the air pore structure of concrete, Div. of Building Materials, Lund Institute of Technology, Report TVBM-3051, 1993.
- [FRANÇOIS et al., 01] R. FRANÇOIS, O. FRANCY, S. CARÉ, V. BAROGHEL-BOUNY, P. LOVERA, C. RICHET, Mesure du coefficient de diffusion des chlorures. Comparaison entre régime permanent et régime transitoire, dans "Transferts dans les bétons et durabilité", special issue of *Revue Française de Génie Civil*, vol. 5, n° 2-3 (Ed. V. Baroghel-Bouny, Hermès Science Publications, Paris, 2001), pp 311-332.
- [FRANCY, 98] O. Francy, Modélisation de la Pénétration Des Ions Chlorures Dans Les Mortiers Partiellement Saturés En Eau, PhD thesis, Université Paul Sabatier, 1998.
- [FRANCY et al., 01] FRANCY O., FRANÇOIS R., Modélisation du transfert couplé ion chlore-humidité dans les matériaux cimentaires, *Revue française de génie civil*, 5, 2-3, p. 377-396, 2001.
- [GUILLON, 04] E. Guillon, Durabilité Des Matériaux Cimentaires - Modélisation de L'influence Des Équilibres Physico-Chimiques sur la Microstructure et Les Propriétés Mécaniques Résiduelles, PhD thesis, Ecole normale supérieure de Cachan, 2004.
- [GARTNER et al., 01] E. GARTNER, J. YOUNG, D. DAMIDOT and I. JAWED, Structure and Performance of Cement. Spon press – Taylor & Francis Group, 2001.
- [GUILLON et al., 04] Emmanuel GUILLON, Micheline MORANVILLE. Physical and chemical modeling of Portland cement pastes under seawater attack. Laboratoire de Mécanique et de Technologie, ENS de Cachan, Cachan, France, 2004.
- [GARBOCZI et al., 91] E. J. GARBOCZI D.P. BENTZ. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, 21(10): 325–344, 1991.
- [GARBOCZI et al., 92] E. J. GARBOCZI D. P. BENTZ. Computer simulation of the diffusivity of cement based materials, *Journal of Materials Science*, 27(8), 2083-2092, 1992.

- [GRONDIN, 05] F. A. GRONDIN, Modélisation multi-échelles du comportement thermo-hydro-mécanique des matériaux hétérogènes- applications aux matériaux cimentaires sous sollicitations sévères, Thèse de Doctorat, Université PARIS 6, France, 2005.
- [GARBOCZI et al., 98] E. J. GARBOCZI D. P. BENTZ. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete. *Advanced Cement-Based Materials*, 8: 77–88, 1998.
- [GARBOCZI et al., 96] E. J. GARBOCZI, D.P. BENTZ. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construction and building Materials*, Vol. 10, No. 5 : 293-300, 1996.
- [GARRAULT et al., 05] S. GARRAULT, E. FINOT, E. LESNIEWSKA and A. NONAT, Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*, 38: 435-442, 2005.
- [GARBOCZI et al., 97] E. J. Garboczi, D.P. Bentz, Analytical formulas for transition zone properties, *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 6, pp. 99-108, 1997.
- [GARBOCZI, 90] E. J. GARBOCZI. Permeability, diffusivity and microstructural parameters: a critical review. *Cement And Concrete Research*, vol. 20 : 591-601, 1990.
- [GARBOCZI et al., 95] E. J. Garboczi, L.M. Schwartz, D.P. Bentz, Modelling the influence of interfacial zone on the DC electrical conductivity of mortar, *Advanced Cement Based Material*, 2 (5), 169-181, 1995.
- [GOSPODINOV et al., 99] P. N. Gospodinov, R. F. Kazandjiev, T. A. Partalin, and M.K. Mironova, Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects., *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 10, pp. 1591-1596, 1999.
- [GOTO et al., 81] S. Goto, D.L. Roy, Diffusion of ions through hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 11, n° 5-6, p. 751-757, 1981.
- [ESCADEILLAS et al., 91] G. Escadeillas, J.C. Maso, Approach of the initial state in cement paste, mortar, and concrete. In MINDESS, S. (Ed.) *Advances in cementitious materials*. Westerville, Ohio, American Ceramic Society, pp. 169-184, 1991.
- [HANSEN, 86] T. HANSEN, Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. *Matériaux et Construction*, 13(N° 114): 423-436, 1986.
- [HAOUAS, 07] A. Haouas, Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires – caractérisation et modélisation chimio-hydro-mécanique du retrait, Thèse de Doctorat, Ecole normale supérieure de Cachan, 2007.
- [HOOTON, 84] R.D. Hooton, Permeability and pore structure of cement pastes containing fly ash, slag, and silica fume. *Blended cements*. American Society for testing and materials, Ed Frohnsdorff G., ASTM STP 897, Philadelphia, USA, p. 128-143, 1984.
- [HAMAMI, 09] A.E. Hamami, Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2009.
- [HALAMICKOVA et al., 95] P. HALAMICKOCA, R. J. DETWILER, D. P. BENTZ, E. J. GARBOCZI. Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter. *Cement & Concrete Research*, Vol. 25, N° 4: 790-802, 1995.
- [HERMIDA, 08] G. Hermida, Influence du volume de pâte et de la concentration en ciment sur la performance du béton: vers le développement d'un béton à contenu minimal en pâte, Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2008.

- [ISMAIL, 06] M. Ismail, Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures (ponts, centrales nucléaires), Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.
- [JENSEN et al., 99] O. JENSEN, P. HANSEN, E. LACHOWSKI and F. GLASSER, Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cement and Concrete Research*, 25: 1505-1512, 1999.
- [KADA-BENAMEUR et al., 97] H. Kada-Benameur, B. Duthoit, G. Lejeune and P. Acker, Dispositif d'étude de la cinétique d'hydratation des bétons par calorimétrie isotherme, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 210, 31-40, 1997.
- [KNUDSEN, 84] T. Knudsen. The dispersion model for hydration of Portland cement: 1. General concepts. *Cement and Concrete Research*, 14 (5), 622-630, 1984.
- [KLINKENBERG, 41] L.J. Klinkenberg. The permeability of porous media to liquids and gases. American Petroleum Institute, *Drilling and Production Practice*, 200-213, 1941.
- [KOZENY, 27] J. KOZENY. Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Sitzungsber. Academy of Science of Vienna*, 136, 271-306, 1927.
- [KERMANI, 91] A. Kermani, Permeability of stressed concrete, *Building research and information*, vol. 52, N° 52, pp. 115-116, 1991.
- [LONGUET et al., 74] P. LONGUET L. BURGLEN A. ZELWER. La phase liquide du ciment hydraté, Publication technique CERILH n° 219, 1974.
- [LOTHENBACH et al., 07] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Moschner and F. Glasser, Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 1-18, 2007.
- [LAGHACHA, 06] A. Laghacha, Contribution à l'étude des transferts gazeux et liquid au sein des parois en béton endommagées sous sollicitation thermo-hydrique, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2006.
- [LOBET, 03] A. Lobet, Influence des paramètres de composition des matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert, Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, 2003.
- [MORANVILLE, 90] Moranville-Regourd, M. Microstructure des bétons à haute performances, dans les bétons à hautes performances : du matériau à l'ouvrage, sous la direction de Yves Malier, Presse de l'ENPC, Paris, 1990.
- [MALIER, 92] Y. Malier. Les bétons hautes performances : caractérisation, durabilité, applications. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2ème édition, 673 p., 1992.
- [MOUNANGA et al., 04] P. Mounanga, A. Khalidj, A. Loukili and V. Baroghel-Bouny, Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34:255-265, 2004.
- [MATSCHEI et al., 07] T. Matschei, B. Lothenbach and F. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 37:1379-1410, 2007.
- [MENOUE, 04] A. Menou, Etude du comportement thermomécanique des bétons à haute température : Approche multi échelles de l'endommagement thermique, PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2004.
- [MICHAUD, 08] P. M. MICHAUD, Vers une approche chimio-poro-visco-élastique du comportement au jeune âge des bétons, PhD Thesis, Université de LAVAL, 2008.
- [MIKHAIL et al., 83] R. Sh. Mikhail and E. Robens, Microstructure and thermal analysis of solids surfaces, John Wiley & Sons, Chichester, etc, pp. 46-60, 1983.

- [MEHTA & MONTEIRO, 06] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete Microstructure, Properties, and Materials*, Third Edition, Mc Graw-Hill, 2006.
- [MARTIN-PEREZ et al., 03] B. Martin-Perez and Z. Lounis, „Numerical modelling of service life of reinforced concrete structures., in *Workshop Life Prediction and Aging Management of Concrete Structures*, PARIS, 2003.
- [MASI et al., 97] M. Masi, D. Colella, G. Radaelli, and L. Bertolini, „Simulation of chloride penetration in cement based materials., *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 10, pp. 1591.1601, 1997.
- [MARCHAND et al., 02] J. Marchand, E. Samson, Y. Maltais, R.J. Lee, and S. Sahu, Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment–field validation, *Materials and Structures*, vol. 35, pp. 623.631, 2002.
- [NEVILLE, 00] Neville, A. M., *Propriétés des bétons*, Edition Eyrolles, 2000.
- [NGUYEN, 09] M.D. Nguyen, *Modélisation des couplages entre hydratation et desiccation des matériaux cimentaires à l’issue du décoffrage Etude de la dégradation des propriétés de transfert*, PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2009.
- [NAVI et al., 93] P. NAVI C. PIGNAT. Tri-dimensional simulation of microstructural development of cement paste during hydration. C. Huet, editor, *Micromechanics of Concrete and Cementitious Composites*, pages 147–158, 1993.
- [NAVI et al., 99a] P. NAVI C. PIGNAT. Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29 : 507–514, 1999.
- [NOUMOWE, 95] A. Moumowé, *Effet de hautes temperatures (20-600 °C) sur le béton. Cas particulier du béton à hautes performance*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 1995.
- [NGUYEN, 07] T.Q. Nguyen, *Modélisation physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*, Thèse de Doctorat, ENPC, 2007.
- [NILSSON et al., 96] L.O. Nilsson, E. Poulsen, P. Sandberg, H.E. Sorensen, and O. Klinghoffer, *Chloride Penetration Into Concrete-State of the Art*, The Danish Road Directorate, Copenhagen, 1996.
- [OLDER, 98] Older, I., «Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement», in: «Lea’s Chemistry of Cement and Concrete», (Hewlett P.C., Ed.), Fourth Edition, Ed: Arnold, London, Great Britain, 1998.
- [ODLER, 04] ODLER I., *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete – Hydratation, setting and Hardening of Portland Cement*. John Wiley and Sons, New York, NY., forth edition, 2004.
- [OLLIVIER et al., 95] J. P. OLLIVIER, J. C. MASO, B. BOURDETTE, Interfacial transition zone in concrete. *Advanced Cement Based Materials*, Vol.2, 30–38, 1995.
- [OLLIVIER et al., 02] J. P. Ollivier, M. Carcassès, J.P. Bigas, O. Truc, Diffusion des chlorures dans le béton saturé, *Revue française de génie civil*, 6, 2, 227-250, 2002.
- [PAPADAKIS et al., 91] V.G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, 8(N°2): 186-196, 1991.
- [POMMERSHEIM et al., 82] J. M. POMMERSHEIM J.R. CLIFTON. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. II. Hydration sub-models and the effect of model parameters. *Cement and Concrete Research*, 12 : 765–772, 1982.
- [PIGNAT, 03] Christian PIGNAT. Simulation numérique de l’hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité, EPLF, Lausanne, 2003.

- [PIGNAT et al., 05] C. Pignat, P. Navi and K. Scrivener. Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination. *Materials and Structures*, 38: 459-466, 2005.
- [POWERS et al., 48] T.C. Powers and T.L. Brownyards, .Studies of the physical properties of hardened cement paste., Bulletin 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, 1948.
- [PATEL et al., 88] R. PATEL, D. KILLOH, L. PARROTT and W. GUTTERIDE, Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste. *Materials and Structures*, 21: 192-197, 1988.
- [POWERS, 60] T.C. POWERS. Physical properties of cement paste. 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC, pages 577–611, 1960.
- [PAPADAKIS, 00] V.G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems. Part I. Low-calcium fly ash. *Cement & Concrete Research*, 30: 1648-1654, 2000.
- [PERRATON, 92] D. Perraton. La perméabilité au gaz des bétons hydrauliques, Doctorat de l'INSA de Toulouse, 1992.
- [POWERS et al., 54] T.C. Powers, L.E. Copeland, J.C. Hayes, H.M. Mann, Permeability of Portland cement paste, *J. Amer. Concr. Inst.*, 51, 3, p. 285-298, 1954.
- [POMEROY, 87] D. Pomeroy, concrete durability, from basic research to practical reality, *Concrete durability*, K. and B. Mather Intern. Conf., J.M. Scanlon, Ed., ACI, SP-100, 1, p.111-130, 1987.
- [PARROTT, 94] L.J. PARROTT, Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimens, *Materials and structures*, 27, pp 460-468, 1994.
- [PAPADAKIS et al., 02] V.G. PAPADAKIS, S. TSIMAS, Supplementary cementing materials in concrete. Part I: efficiency and design, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp 1525-1532, 2002.
- [PLANEL, 02] D. Planel, Les Effets Couplés de la Précipitation D'espèces Secondaires sur Le Comportement Mécanique et la Dégradation Chimique Des Bétons, PhD thesis, Université de Marne la Vallée, 2002.
- [REGOURD et al., 75] M. REGOURD H. HORNAIN. Applications de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*, 693 : 73–87, 1975.
- [REGOURD, 82] M. REGOURD. Le béton hydraulique, chapter L'eau. *Presse de l'ENPC*, 59–68, 1982.
- [ROUGELOT, 08] T. Rougelot, Etude expérimentale multi-échelles des couplages hydriques, mécaniques et chimiques dans les matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2008.
- [RAMEZANIANPOUR et al., 95] A.A. Ramezaniapour, V.M. Malhotra, Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash of silica fume. *Cement and Concrete Composite*, 17, p. 125-133, 1995.
- [SCRIVENER, 04] K. L. SKRIVENER, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composite*, Vol. 6, pp. 935-945, 2004.
- [SCRIVENER, 99] K. L. Scrivener, Characterization of the auréole and its quantification by test method. In ALEXANDER, M. G., ARLLIGUIE, G., BALLIVY, G., BENTUR, A. & J., M. (Eds.), *Engineering and Transport properties of the Interfacial Transition Zone in cementitious composites*. RILEM., 1999.

- [STARK et al., 01] J. Stark and B. Wicht. Dauerhaftigkeit von beton der baustoff als werkstoff. Weimar, Bau Praxis, 2001.
- [STROEVEN et al., 99] Stroeven, P. and Stroeven, M. Assessment of packing characteristics by computer simulation. Cement and Concrete Research, 29:1201 – 1206, 1999.
- [STROEVEN et al., 2004] Stroeven, M., Askes, H., and Sluys, L., Computational Methods in Applied Mechanics and Engineering, 193 :3221 – 3238, 2004.
- [SMILAUER et al., 06] V. Smilauer, Z. Bittnar, Microstructure based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste. Cement and Concrete Research, vol. 36, n° 9, pp. 1708-1718, 2006.
- [SNYDER et al., 04] K. SNYDER and D. P. BENTZ, Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity. Cement and Concrete Research, 34:2045-2056, 2004.
- [SCRIVENER et al., 88] K. L. Scrivener, A. Bentur, P.L. Pratt, Quantitative characterization of the transition zone in high strength concrete, Advances in Cement Research, Vol. 1, N°. 4, pp. 230-237, 1988.
- [SAMSON, 05] É. Samson, Modélisation numérique du transport ionique dans les matériaux cimentaires non saturés, Thèse de doctorat, Département de génie civil, Université Laval, Canada, 237 pages, 2005.
- [SERCOMBE et al., 06] SERCOMBE J., VIDAL R., ADENOT F., Diffusion des gaz dans les ciments, mécanismes et paramètres principaux, Transfert 2006, Lille 1-2 février 2006.
- [THIERY, 05] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [TORRENTI et al., 05] J. M. Torrenti, F. Bendoudjema, Mechanical threshold of cementitious materials at early age, Materials and Structures, vol. 38, n°277, pp.299-304, 2005.
- [TAYLOR, 97] H.F.W. TAYLOR. Cement chemistry, Second edition, Thomas Telford edition published, 1997.
- [THIERY et al., 03] M. Thiery, G. Villain, G. Platret, Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete, Proceeding of the 9th English Conference on Advances in cement and Concrete, Copper Mountain, 481-490, 2003.
- [TANG et al., 93] L. TANG, L.O. NILSSON, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, Cement and concrete research, vol. 23, pp 247-253, 1993.
- [TANG et al., 92] L. TANG, L.O. NILSSON, Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field, ACI materials journal, vol. 89, n° 1, pp 49-53, 1992.
- [TANG, 96] L. Tang, Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction, PhD thesis, Departement of building materials, Chalmers University of technology, Göteborg, Suède, 1996.
- [TRUC, 00] O. Truc, Multi-species transport in saturated cement based materials, in 2nd International Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress Into Concrete, 2000.
- [TANG, 03] L. TANG, Chloride ingress in concrete exposed to marine environment-field data up to 10 years exposure, SP Report 2003:16, Building Technology, Swedish National Testing and Research Institute, Boras, Sweden, 2003.

- [TANG et al., 96] TANG L., SANDBERG P., Chloride penetration into concrete exposed under different conditions, in "Durability of Building Materials and Components", vol. 7, pp 453-461, Ed. by C. Sjöström, E. & F. Spon, London, 1996.
- [TOGNAZZI, 98] C. Tognazzi, Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation, Thèse de l'INSA de Toulouse, 217 p., 1998.
- [VAN BREUGEL, 91] K. VAN BREUGEL. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials. PhD thesis, Delft University, Denmark, 1991.
- [VAN BREUGEL, 95b] K. VAN BREUGEL. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 25(3) : 522–530, 1995.
- [VAN BREUGEL, 01] K. VAN BREUGEL. Numerical modelling of volume changes at early ages - Potential, pitfalls and challenges. *Materials and Structures*, Vol. 34:293-301, 2001.
- [VAN BREUGEL, 95a] K. VAN BREUGEL. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials. I, theory. *Cement and Concrete Research*, 25(2) : 319–331, 1995.
- [VAN BREUGEL, 96] K. VAN BREUGEL. Models for prediction of microstructural development in cement-based materials. H. Jennings et Al., editor, *The Modelling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability*, pages 91–105. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [VU, 09] T.H. Vu, Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat, Toulouse, 2009.
- [VERBECK et al., 68] G.J. VERBECK R. HELMUTH. Structure and physical properties of cement paste. Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, part III, pages 1–32, 1968.
- [VICHOT et al., 08] A. Vichot et J.P. Ollivier, *La durabilité des bétons*, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées (ENPC), 2008.
- [VILLAIN et al., 01] G. VILLAIN, V. BAROGHEL-BOUNY, C. KOUNKOU, C. HUA, Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons, *Revue française de génie civil*, p. 251-268, 2001.
- [VAN-G, 80] M.T. VAN GENUCHTEN, A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America, Proceedings*, vol. 44, pp 892-898, 1980.
- [WITTMANN, 77] F.H. Wittmann. Fundamental principles of a model describing the characteristic properties of concrete, *Schriftenreihe Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, Heft 290, 1977.
- [WANG et al., 03] A. Wang, C. Zhang and W. Sun, Fly ash effects: II. The active effect of fly ash. *Cement & Concrete Research*, 34: 2057-2060, 2003.
- [WANG, 94] J. Wang, Development and application of a micromechanics-based numerical approach for the study of crack propagation in concrete, Thèse de Doctorat, EPLF Lausanne, 1995.
- [XI et al., 94] Y. XI, Z. BAZANT, L. MOLINA and H. JENNINGS. Moisture diffusion in cementitious materials: Moisture capacity and diffusivity. *Advanced Cement Based Materials*, 1: 258-266, 1994.

- [YE et al., 02] G. Ye, J. Hu, K. van Breugel and P. Stroeven, Characterization of the development of microstructure and porosity of cement-based materials by numerical simulation and ESEM image analysis, *Materials and Structures*, Vol. 35, pp 603-613, 2002.
- [YE, 03] G. YE, Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementitious materials. Ph.D. Thesis, Delft University of technology, DELFT, 2003.
- [YE et al., 06] G. Ye, P. Laura, K. van Breugel, Modelling of water permeability in cementitious materials. *Materials and Structures* 39:877-885, 2006.
- [YANG et al., 03] C.C. Yang, S.W. Cho, Influence of aggregate content on the migration coefficient of concrete materials using electrochemical method. *Material Chemistry and Physics*, 80, 752-757, 2003.