



HAL
open science

Durabilité des matériaux cimentaires : modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles

Emmanuel Guillon

► **To cite this version:**

Emmanuel Guillon. Durabilité des matériaux cimentaires : modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles. Mécanique [physics.med-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2004. Français. NNT : . tel-00133395

HAL Id: tel-00133395

<https://theses.hal.science/tel-00133395>

Submitted on 26 Feb 2007

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Spécialité :
MÉCANIQUE - GÉNIE MÉCANIQUE - GÉNIE CIVIL

Présentée à l'École Normale Supérieure de Cachan
par

Emmanuel GUILLON

pour obtenir le grade de
**DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE
CACHAN**

Sujet de la thèse :
**Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de
l'influence des équilibres physico-chimiques sur la
microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles**

Thèse soutenue le 24 Septembre 2004 devant le jury composé de :

OLLIVIER JEAN-PIERRE	Président du Jury
CHANVILLARD GILLES	Rapporteur
NONAT ANDRÉ	Rapporteur
DAMIDOT DENIS	Examineur
VICHOT ANGÉLIQUE	Examinatrice
MORANVILLE MICHELINE	Directrice de thèse

Laboratoire de Mécanique et Technologie
(ENS Cachan/CNRS/Université Paris 6)
61 Avenue Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

*Quelques heures suffisent pour maîtriser la mesure de la lumière,
la mise au point et la profondeur de champ.*

Mais il faut une vie pour se passer l'oeil au papier de verre.

(Guy Le Querrec, photographe)

A l'issue de la rédaction de ce mémoire, je profite de l'occasion pour remercier toutes celles et ceux qui ont pu contribuer, à leur niveau, à ce travail. Cette thèse a fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Mécanique et de Technologie et l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Micheline Moranville, qui a dirigé ce travail. Déjà pendant le DEA, mais encore plus durant ces trois années, Micheline m'a apporté sa rigueur scientifique, son sens inné de la pédagogie, et j'ai vraiment apprécié de travailler dans son équipe de recherche ; sa disponibilité, son ouverture, et sa bonne humeur étaient toujours bienvenus.

Un grand merci aussi à Denis Damidot qui, au début de ma thèse, m'a beaucoup aidé et m'a fait redécouvrir les matériaux cimentaires avec un nouveau point de vue pour moi, via les équilibres chimiques. Merci Denis d'avoir examiné ce travail, pour sa soutenance, mais aussi lors des réunions d'avancement des travaux de thèse.

Gilles Chanvillard et André Nonat m'ont fait l'honneur de consacrer une partie de leur mois d'août pour rapporter cette thèse. Leurs discussions et remarques très pertinentes m'ont été fort utiles pour préparer ma soutenance, et je les remercie encore une fois.

Je suis très reconnaissant envers Jean-Pierre Ollivier d'avoir accepté de présider le jury... après avoir présidé, lors de mes deux tentatives, le concours de l'agrégation externe de Génie Civil et le prix René Houpert de l'Association Universitaire de Génie Civil.

Un grand merci à Angélique Vichot, directrice de la recherche à l'ATILH, d'avoir examiné mon travail. En son nom, je remercie aussi l'ATILH qui a été plus qu'un partenaire dans mon travail, en me permettant de travailler deux mois au NIST avec l'équipe de Ed Garboczi et en satisfaisant ma boulimie d'articles ou thèses.

Durant ces trois années, différentes personnes m'ont soutenu... ou supporté : mes anciens collègues du DGC : Géraldine, Claire et Caroline (qui ont pu supporter ma présence dans le bureau), Farid, Vincent, Pascale, Stéphane... les thésards du LMT : Cédric, Geappy, Guillaume, Norberto, Esteban, Willy, et tous les autres que je n'ai pas cité... les ex-normaliens, futurs docteurs : Roger, Damien, Guillaume... Enfin, je ne pourrai pas terminer cette page de remerciements sans mettre un mot particulier pour ma famille et pour Jasmine, qui ont toujours été présents. Merci !

Ce mémoire est dédié à mon grand-père, Arsène...

Résumé

Une grande partie des caractéristiques mécaniques et de durabilité des matériaux à matrice cimentaire provient des performances du ciment hydraté, matrice cohésive qui enrobe le squelette granulaire. Des études expérimentales, sur site ou en laboratoire, associées à leurs modélisations, ont amélioré notablement les connaissances sur le matériau ciment et ont conduit à des formulations adaptées à certaines applications ou à des environnements particulièrement agressifs. Par contre, ces modélisations, développées pour des cas précis, ne permettent pas de conclure systématiquement dans d'autres conditions expérimentales.

Pour étendre au maximum son domaine d'utilisation, nous proposons une nouvelle approche évolutive, basée sur les transports réactifs exprimés à l'échelle de la microstructure du ciment. D'une manière générale, l'évolution des constituants solides de la matrice cimentaire, par dissolutions ou précipitations, lors d'agressions chimiques externes peut être mise en relation avec celle de la solution interstitielle, elle-même reliée aux échanges ioniques avec l'extérieur.

Par l'utilisation d'un code géochimique associé à une base de données thermodynamiques et couplé à un modèle de transport 3D, cette approche autorise l'étude de toute solution agressive. L'approche a été validée en comparant des observations expérimentales aux dégradations simulées pour trois environnements différents (eau pure, eau minéralisée, eau de mer) et sur trois matériaux différents (ciment CEM I à rapport E/C de 0,25, 0,4 et 0,5).

L'approche microstructurelle permet en outre d'avoir accès aux évolutions des propriétés mécaniques. Au cours des dégradations chimiques, l'évolution de la matrice cimentaire se traduit par une évolution de sa microstructure. Celle-ci est représentée à partir d'images 3D similaires aux modèles développés au NIST (National Institute of Standards and Technology). Un nouveau modèle aux éléments-finis, validé sur des essais ou modélisations précédents, évalue la rigidité de la pâte de ciment en utilisant comme maillage ces microstructures. Notre approche identifie et quantifie l'influence prépondérante de la porosité et de sa distribution spatiale dans l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment chimiquement dégradée.

Mots-clefs : microstructure, pâte de ciment, durabilité, solution interstitielle, modélisation, transport réactif, lixiviation, éléments-finis, élasticité.

Abstract

A large part of mechanical and durability characteristics of cement-based materials comes from the performances of the hydrated cement, cohesive matrix surrounding the granular skeleton. Experimental studies, in situ or in laboratory, associated to models, have notably enhanced knowledge on the cement material and led to adapted formulations to specific applications or particularly aggressive environments. Nevertheless, these models, developed for precise cases, do not permit to specifically conclude for other experimental conclusions.

To extend its applicability domain, we propose a new evolutive approach, based on reactive transport expressed at the microstructure scale of the cement. In a general point of view, the evolution of the solid compounds of the cement matrix, by dissolutions or precipitations, during chemical aggressions can be related to the pore solution evolution, and this one relied to the ionic exchanges with the external environment. By the utilization of a geochemical code associated to a thermodynamical database and coupled to a 3D transport model, this approach authorizes the study of all aggressive solution. The approach has been validated by the comparison of experimental observations to simulated degradations for three different environments (pure water, mineralized water, seawater) and on three different materials (CEM I Portland cement with 0.25, 0.4 and 0.5 water-to-cement ratio).

The microstructural approach permits also to have access to mechanical properties evolutions. During chemical aggressions, the cement matrix evolution is traduced in a microstructure evolution. This one is represented from 3D images similarly to the models developed at NIST (National Institute of Standards and Technology). A new finite-element model, validated on previous tests or models, evaluates the stiffness of the cement paste, using as a mesh these microstructures. Our approach identifies and quantifies the major influence of porosity and its spatial distribution on the Young modulus evolution of a chemically degraded cement paste.

Keywords : microstructure, cement paste, durability, pore solution, modeling, reactive-transport, leaching, finite-element, elasticity.

Table des matières

Introduction	1
1 Revue de la bibliographie	5
1.1 Introduction	5
1.2 Microstructure d'une pâte de ciment : de l'hydratation à sa modélisation	5
1.2.1 Le ciment Portland à l'état anhydre	6
1.2.1.1 Fabrication d'un ciment	6
1.2.1.2 Composition chimique d'un ciment	6
1.2.2 Hydratation d'un ciment Portland	8
1.2.2.1 Hydratation des silicates	8
1.2.2.2 Hydratation des aluminates	8
1.2.2.3 Le rôle des sulfates dans l'hydratation du ciment	9
1.2.2.4 La solution interstitielle	9
1.2.2.5 Aspects cinétiques de l'hydratation	11
1.2.3 Microstructure d'une pâte de ciment hydratée	12
1.2.3.1 Description des hydrates formés	12
1.2.3.2 Description du réseau poreux	17
1.2.4 Quelques approches pour la modélisation de la microstructure d'une pâte de ciment	19
1.2.4.1 HYMOSTRUC	19
1.2.4.2 CEMHYD3D	22
1.2.4.3 IKPM : Integrated Particles Kinetic Model	26
1.2.4.4 En résumé sur les modélisations de la microstructure	27
1.3 Mécanismes physiques et chimiques intervenant dans les phénomènes de durabilité des matériaux cimentaires	28
1.3.1 Phénomènes réactionnels	29
1.3.1.1 Ecriture du potentiel chimique et activité d'une espèce	29
1.3.1.2 Loi d'action de masse	29
1.3.1.3 En résumé sur les notions de thermodynamique	30
1.3.1.4 Application à l'équilibre chimique de la portlandite	31
1.3.1.5 Réactions de dissolution et de précipitation	31
1.3.1.6 Réactions de complexation	32

1.3.1.7	La détermination des équilibres chimiques à l'aide de calculs de spéciation	33
1.3.1.8	En résumé sur les phénomènes réactifs	35
1.3.2	Les différentes formes de transport dans un milieu poreux	35
1.3.2.1	Transport par perméation	36
1.3.2.2	Transport par advection	36
1.3.2.3	Transport par diffusion	37
1.3.2.4	Transport par interactions électrostatiques	37
1.3.2.5	En résumé sur les phénomènes de transport	38
1.3.3	Analyse de l'existant	38
1.3.3.1	Modèle de F. Adenot	38
1.3.3.2	Le modèle de B. Gérard	41
1.3.3.3	STADIUM	43
1.3.3.4	L'approche géochimique	44
1.3.4	En conclusion : approche retenue	44
1.4	En résumé...	45
2	Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment	47
2.1	Introduction	47
2.2	Analyse du couplage transport/réaction dans un milieu cimentaire	47
2.2.1	Approximation de l'équilibre local	48
2.2.2	Caractéristiques liées aux matériaux cimentaires	48
2.2.3	En résumé...	49
2.3	Mise en équation des phénomènes de transport et de réaction par dissolution et précipitation	49
2.3.1	Le domaine d'étude	49
2.3.2	Ecriture de l'interaction entre la solution interstitielle et l'environnement extérieur	51
2.3.2.1	Ecriture des flux diffusifs	51
2.3.2.2	Méthode de résolution de l'équation de transport	54
2.3.3	Ecriture de l'interaction entre la solution interstitielle et les phases solides composant la microstructure	56
2.3.4	Rétroaction des réactions sur le transport : évaluation du coefficient de diffusion	59
2.4	Validation qualitative du modèle pour le transport diffusif pur	60
2.5	Conclusion	62
2.6	En résumé...	62
3	Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs	65
3.1	Introduction	65
3.2	Phénoménologie de la lixiviation	65
3.3	Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment CEM I	66
3.3.1	Mise en place du calcul	66
3.3.2	Etude du comportement à l'eau pure d'une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0,4$	68

3.3.2.1	Etape préliminaire : correction de la teneur en hydrates d'aluminates	68
3.3.2.2	Pourquoi ne pas prendre directement en compte les phases anhydres dans le calcul réactif?	69
3.3.2.3	Etude de l'évolution de la composition de la solution interstitielle	69
3.3.2.4	Etude de l'évolution des phases solides	71
3.3.2.5	Interprétations	75
3.3.3	Etude de l'influence du rapport E/C sur le comportement d'une pâte de ciment à l'eau pure	77
3.3.4	Conclusions sur les simulations à l'eau pure	79
3.4	Etude du comportement d'un ciment CEM I à l'eau minéralisée	80
3.4.1	Conclusions sur la simulation à l'eau minéralisée	82
3.5	Comportement à l'eau de mer d'un ciment Portland	84
3.5.1	Présentation des interactions de l'eau de mer sur des matériaux à matrice cimentaire	84
3.5.2	Caractérisations expérimentales de mortiers et pâtes de ciment soumis à l'eau de mer	85
3.5.3	L'eau de mer, du point de vue chimique	88
3.5.4	Présentation des simulations	90
3.5.4.1	Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution de chlorure de sodium	91
3.5.4.2	Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution de sulfate de magnésium	93
3.5.4.3	Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution de chlorure de magnésium	95
3.5.4.4	Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland sous une solution de carbonates dissous	95
3.5.4.5	Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution d'eau de mer	98
3.6	Conclusion	100
3.7	En résumé...	101
4	Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement	103
4.1	Introduction	103
4.2	Evolutions mécaniques d'une pâte de ciment lixiviée	104
4.2.1	Essais de C. Carde	104
4.2.2	Modélisation des essais de S. Kamali	105
4.2.3	Bilan des approches existantes	107
4.3	Approche retenue	108
4.3.1	Evolution des microstructures	108
4.3.2	Détermination de caractéristiques mécaniques locales des phases par nanoindentation	109
4.3.3	En conclusion	110
4.3.4	Techniques d'homogénéisation	110
4.3.4.1	Modèles semi-analytiques	111

4.3.4.2	Homogénéisation par les éléments finis	114
4.3.5	Conclusion	115
4.4	Modélisation bidimensionnelle de l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment lixiviée	115
4.4.1	Caractéristiques mécaniques retenues	116
4.4.2	Stratégie de résolution	116
4.4.3	Etude de l'influence du rapport E/C	116
4.4.4	Discussions : limites de l'approche bidimensionnelle	119
4.4.5	Amélioration de la pertinence des calculs	120
4.5	Etude tridimensionnelle de l'endommagement chimique lors d'une simulation de lixiviation à l'eau pure pour trois pâtes de ciment	123
4.6	Conclusion : comparaison de l'évaluation de l'endommagement chimique avec la littérature	127
4.7	Développement de la modélisation pour prendre en compte le com- portement des espèces anhydres	129
4.7.1	Méthodologie de prise en compte des espèces anhydres	130
4.7.2	Algorithme de la méthode d'identification des pixels réactifs	131
4.7.3	Remarques sur cette approche	135
4.8	Conclusion	136
4.9	En résumé...	138
5	Conclusions et perspectives	139
5.1	Conclusions	139
5.2	Perspectives	140
A	Mise en place du cadre thermodynamique	151
B	Ecriture de l'équation de <i>Nernst-Planck</i>	153

Table des figures

1	Voûte Maya à Uxmal, dans la presqu'île du Yucatan, au Mexique. Le parement intérieur composant la voûte est maintenu par les murs épais de pierres cimentées à la chaux	2
2	Vue en coupe du phare d'Eddystone, conçu par John Smeaton en 1759, (illustration datée de 1791 provenant de <i>Linda Hall Library of Science, Engineering & Technology</i>)	2
1.1	Evolution dans les premiers instants de l'hydratation de la composition de la solution interstitielle, d'après P. Longuet et al. [7]	10
1.2	Courbes de flux thermiques dégagés lors de l'hydratation de l'alite et du système $C_3A - gypse - CH$ (à gauche), et comparaison entre le flux théorique, somme des flux des deux systèmes, et le flux thermique expérimental, d'après H. Minard [8]	11
1.3	Cristal de portlandite (X) entre des $C - S - H$ (#), d'après [9]. La porosité est repérée par (O).	12
1.4	Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, d'après F.W. Locher [10]	12
1.5	Vue au microscope électronique à balayage de $C - S - H$ dans une pâte de ciment hydratée, d'après [9]	13
1.6	Image au microscope électronique à transmission d'un $C - S - H$ de synthèse dit <i>tobermoritique</i> (Photo C. Clinard, d'après [1])	15
1.7	Représentation <i>dierketten</i> de la tobermorite, analogue naturel des $C - S - H$ de rapport C/S faible, d'après S.A. Hamid [13]	15
1.8	Connectivités des tétraèdres de silice et réponses sur le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire du silicium, d'après I. Klur [16] .	16
1.9	Spectres de résonance magnétique nucléaire du silicium pour des $C - S - H$ à différents rapports C/S , d'après N. Lequeux [1]	16
1.10	Observations au microscope électronique à balayage d'aiguilles d'ettringite dans un ciment au laitier [19] et d'ettringite massive dans des pâtes de ciment [20]	17
1.11	Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à rapport E/C de 0,35, 0,65 et 0,80, par G.J Verbeck et R. Helmuth [21]	18
1.12	Schématisation de la structure des $C - S - H$, d'après R. Feldman et P. Sereda [24]	19
1.13	Représentation de la microstructure et des couches d'hydrates d'après K. Van Breugel [26, 27]	20

1.14	Interaction d'une particule voisine et redistribution des hydrates d'après K. Van Breugel [28]	21
1.15	Section de $256\mu m * 200\mu m$ du ciment 135 de finesse $394m^2/kg$ après observation au microscope électronique à balayage, analyse à la sonde EDS et retraitement informatique. Les couleurs sont les suivantes : noir = porosité, rouge = C_3S , bleu clair = C_2S , vert = C_3A , orange = C_4AF , vert = sulfates de calcium, jaune = K_2SO_4 et blanc = CaO . (Image provenant du <i>NIST Cement Images database</i>)	23
1.16	Organigramme de fonctionnement de CEMHYD3D d'après [32]	24
1.17	Principe de formation des hydrates et phénomènes physiques associés [32]	25
1.18	Coupes d'un échantillon anhydre et après deux mois d'hydratation déterminées avec le modèle de Navi et Pignat [41]	27
1.19	Definition d'un pore [47] et description pixellisée [41]	28
1.20	Distribution des formes complexes des ions aluminium en solution, en fonction du pH, calculé avec PHREEQC	33
1.21	Représentation schématique d'une pâte de ciment lixiviée d'après F. Adenot [58]	39
1.22	Courbes de variation du calcium total dans différentes pâtes de ciment en fonction de la quantité de calcium en solution, d'après B. Gérard [60].	41
1.23	Relations d'évolution du rapport coefficient de diffusion apparent D sur le coefficient de diffusion pour un matériau totalement dégradé D_0 et de la porosité totale en fonction du calcium en solution, d'après B. Gérard [60]	42
1.24	Hypothèse de variation des volumes dissous d'hydrates en fonction du rapport C/S de la pâte de ciment, d'après B. Gérard [60]. Y dépend de la formulation de la pâte de ciment	42
2.1	Représentation du domaine d'étude, discrétisé en cellules cubiques de pâte de ciment, solution agressive ou barrière imperméable	50
2.2	Définition des flux de matière échangés entre une cellule et ses six voisines	52
2.3	Estimation du coefficient de diffusion à la frontière entre deux cellules de diffusivité différentes	54
2.4	Profil des concentrations dans la profondeur de l'échantillon de $t = 0$ à $t = 20j$	61
2.5	Evolution de la concentration <i>normalisée</i> (C/C_{ini}) à la profondeur $x = 2mm$ en fonction de la racine carrée du temps	61
3.1	Sections des microstructures 3D générées par CEMHYD3D, pour des ciments CEM I à rapport $E/C = 0, 25$ (à gauche), $E/C = 0, 40$ (au centre) et $E/C = 0, 50$ (à droite).	67
3.2	Profils du pH et de la concentration en calcium en solution à différents instants simulés, pour une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0, 40$	70
3.3	Profil de répartition des phases solides au bout de 115 jours de lixiviation à l'eau pure, pour une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0, 40$	72

3.4	Evolution de la distance du front de dissolution totale de la portlandite en fonction de la racine carrée du temps	72
3.5	Evolution de la quantité de portlandite relarguée par le matériau en fonction de la racine carrée du temps	73
3.6	Evolutions en fonction du temps des proportions volumiques des principales phases solides et de la porosité, dans la cellule directement en contact avec la solution agressive	74
3.7	Evolution de la largeur du front de dissolution de la portlandite en fonction du pas de temps imposé pour le calcul diffusif	76
3.8	Evolutions de la profondeur de dissolution totale de la portlandite au cours du temps, pour les trois microstructures à rapports E/C différents	78
3.9	Evolutions de la quantité de portlandite relarguée au cours du temps, pour les trois microstructures à rapports E/C différents	79
3.10	Evolutions dans le temps des proportions volumiques des principaux hydrates, dans la première cellule, dans le cas d'une eau minéralisée et pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$	82
3.11	Profil d'espèces solides pour un ciment CEM I à rapport E/C de 0,40 soumis à de l'eau minéralisée, lorsque la réaction s'est stoppée suite à la précipitation en surface de brucite et de carbonate de calcium	83
3.12	Quantité de portlandite relarguée, en fonction de la racine carrée du temps, pour un ciment CEM I soumis à de l'eau minéralisée	83
3.13	Représentation des différents états de dégradation d'une pile de pont exposée à l'eau de mer, d'après P.K. Mehta [75]	85
3.14	Détail d'une structure en béton armé, fortement corrodée construite dans les années 1960, sur le fronton d'un bord de mer au Sud-Ouest de la France, et soumise aux embruns.	86
3.15	Echantillons de mortiers à différents états de dégradation, au pied de la tour Saint Nicolas, dans la zone de marnage du port de la Rochelle [77]	87
3.16	Détails des états de dégradation de différents matériaux dégradés [77]. A gauche, des mortiers immergés entre 1905 et 1911, plus ou moins érodés, à droite des mortiers à base de CPA, fortement fissurés, voire éclatés	88
3.17	Profils à la microsonde électronique sur des sections polies de pâtes de ciment après six mois d'immersion en eau de mer [78]. La colonne de gauche correspond à un ciment à forte teneur en C_3A et celle de droite à un ciment à faible teneur en C_3A	89
3.18	Evolutions temporelles dans la première cellule des proportions volumiques des espèces solides, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ de chlorure de sodium [83]	92

3.19	Evolutions temporelles dans la première cellule des proportions volumiques des espèces solides, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de sulfate de magnésium [83]	94
3.20	Evolutions après 30 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de sulfate de magnésium [83]	94
3.21	Evolutions temporelles dans la première cellule des proportions volumiques des espèces solides, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de chlorure de magnésium [83]	96
3.22	Evolutions après 14 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de chlorure de magnésium [83]	96
3.23	Evolutions après 14 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de carbonates dissous [83]	97
3.24	Evolutions après 29 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de carbonates dissous [83]	97
3.25	Evolutions après quatre jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution d'eau de mer [83]	99
4.1	Allure des profils radiaux de calcium solide et de répartition des contraintes pour les pâtes de ciment CEM I, utilisés dans la modélisation des essais de C. Carde [17, 85]	105
4.2	Courbe effort/déplacement obtenu par essai de nanoindentation du C_3S , d'après K. Velez [89]	109
4.3	Schématisation des modèles biphasiques de Voigt (en haut à gauche), Hirsch (à droite) et Reuss (en bas)	111
4.4	Modélisation mécanique du calcul d'homogénéisation aux éléments-finis et exemple de maillage considéré : section d'une microstructure intègre de ciment CEM I à $E/C = 0,4$. porosité = noir, CH = blanc, AFt et AFm = gris clair, $C - S - H$ = gris moyen, anhydres = gris foncé.	117
4.5	Evolution du module de Young pour les pâtes de ciment CEM I à $E/C = 0,25, 0,4$ et $0,5$ [99]	118
4.6	Evolution de la porosité capillaire et de la proportion volumique de portlandite en fonction du temps simulé pour les pâtes de ciment CEM I à $E/C = 0,25, 0,4$ et $0,5$ [99]	118

4.7	Sections différentes d'une même image de pâte de ciment intacte à rapport $E/C = 0,25$, générée par le modèle du NIST.	120
4.8	Evolution du module de Young d'une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0,50$ en fonction du cycle de simulation de lixiviation, pour différentes tailles de maillage [104]	122
4.9	Evolution du module de Young normalisé E/E_0 en fonction de la porosité capillaire normalisée x pour les trois pâtes de ciment CEM I [99]	124
4.10	Modules de Young calculés et prédits par la relation 'modèle' en fonction de la porosité capillaire pour les trois pâtes de ciment [99]	126
4.11	Sections d'images de pâte de ciment intactes (gauche) et après la dissolution totale de la portlandite (droite), pour trois rapports E/C : 0,25 (haut), 0,40 (milieu) et 0,50 (bas) [99]	128
4.12	Schématisation de la prise en compte des pixels solides réactifs	131
4.13	Principe de construction des vecteurs décalés de +1 et -1 éléments pour la recherche des pores voisins	133
4.14	Principe d'identification des pores voisins par soustraction des vecteurs et identification des valeurs communes	134

Liste des tableaux

1.1	Classes des ciments selon la norme NF EN 197-1	7
1.2	Composition massique des principaux composants d'un ciment [%]	7
1.3	Extrait du fichier résultat d'un calcul d'équilibre de la portlandite avec le code géochimique PHREEQC, pour un litre de solution	34
2.1	Espèces solides prises en compte dans la base de données thermodynamiques et lois d'action de masses correspondantes, d'après l'inventaire dressé par S. Brault [3]	58
3.1	Proportions volumiques [%] des phases composant les microstructures de pâtes de ciment CEM I à rapport $E/C = 0,25, 0,40$ et $0,50$.	67
3.2	Comparaison des proportions volumiques, pour les trois dosages en ciment CEM I hydratés, prédites par le modèle CEMHYD3D du NIST et par les calculs prédits par le modèle de S. Kamali [18] [%] .	68
3.3	Composition de l'eau minéralisée utilisée pour les essais expérimentaux de S. Kamali [18] [$mg.l^{-1}$]. La valeur du pH est un résultat de calcul effectué par PHREEQC à partir des concentrations totales des espèces données dans le tableau	80
3.4	Concentrations totales des espèces présentes dans l'eau de mer pour nos simulations. Le pH correspondant est égal à 8,8 par calcul avec PHREEQC	90
4.1	Valeurs calculées par le modèle ELAS3D des modules de Young à différents stades de la lixiviation pour les six pâtes de ciment modélisées, d'après S. Kamali [18]	106
4.2	Caractéristiques élastiques des principaux constituents d'un matériau cimentaires, issues de nanoindentation et d'essais sur poudres compactées	110
4.3	Modules d'élasticité équivalents avec les modèles de Voigt, Reuss et série-parallèle [GPa]	112
4.4	Modules d'élasticité et porosité capillaire initiaux pour les trois pâtes de ciment étudiées	123
4.5	Evolution des proportions volumiques de porosité capillaire, portlandite, monosulfoaluminate et ettringite, et du module de Young pour les trois pâtes de ciment	127

4.6	Evolution de l'endommagement chimique lors de la dissolution totale de portlandite, monosulfoaluminate et ettringite pour les trois pâtes de ciment	129
-----	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Introduction

Dans le domaine du génie civil, le matériau le plus utilisé dans le monde est le béton. Ce matériau manufacturé est une association d'un squelette granulaire composé de sable et de graviers, avec un liant hydraulique, le ciment hydraté.

Le ciment n'est pas une invention récente. Dès l'antiquité, les romains ont constaté qu'un mélange de chaux avec des cendres volantes de Pouzzoles était capable, une fois hydraté, de former un produit résistant et durable. Ce ciment dit *pouzzolanique* a servi à la construction d'ouvrages qui, 2000 ans après, sont très bien conservés : le Panthéon à Rome, le Pont du Gard ou le Colisée. Plus à l'ouest, les Mayas ont aussi l'idée d'utiliser un ciment à base de chaux pour lier les pierres formant les fameux *toits en fausse voûte* (figure 1).

Dès le dix-huitième siècle, des recherches ont été menées en France et en Angleterre pour pouvoir fabriquer de la "pierre factice". John Smeaton, en 1759, conçoit, de manière empirique, une méthode pour produire un mélange recuit d'argile et de chaux, qui a servi à la construction du phare d'Eddystone (figure 2). Cependant, le ciment artificiel, tel qu'on l'utilise actuellement, a été défini par Louis Vicat en 1818. Il est issu de la cuisson d'un mélange de 20% d'argile et de 80% de calcaire. Il prit en 1824 le nom de *Ciment Portland Artificiel* après que John Apsdin eut constaté une grande ressemblance avec le calcaire de l'île de Portland.

Le béton, et en conséquence le ciment, ont connu leur essor dès lors que le principe du béton armé a été maîtrisé, à la fin du XIXe siècle, afin d'améliorer la résistance en traction du matériau.

Les ciments ont un rôle essentiel dans le comportement des ouvrages en béton. Ils assurent une fonction mécanique, car ils lient le squelette granulaire, mais ils sont aussi en grande partie responsables de la tenue à long terme du matériau béton, si la qualité du liant évolue dans le temps.

Actuellement, lorsque l'on conçoit et construit un ouvrage d'art ou une structure du génie civil, un des aspects du cahier des charges est la durée d'utilisation de cet ouvrage. Par exemple, les enceintes de confinements des réacteurs de centrales nucléaires sont prévues pour une utilisation de quarante ans. Le pont Vasco de Gama à Lisbonne doit pouvoir tenir cent ans avant que la corrosion des armatures ne soit visible à la surface des piles. Le viaduc de Millau est prévu pour un service d'un siècle, et le tunnel sous la Manche 120 ans. Pouvoir garantir une durée de vie d'un ouvrage implique en particulier de pouvoir garantir l'intégrité du matériau composant l'ouvrage pendant cette durée de vie. Pour le cas d'un pont dans un environnement marin, il est par exemple nécessaire d'éviter que les ions chlore n'atteignent les armatures de la pile de pont, ce qui impose dans la conception de la structure, un enrobage des armatures important (trois à cinq



Figure 1 – Voûte Maya à Uxmal, dans la presqu’île du Yucatan, au Mexique. Le parement intérieur composant la voûte est maintenu par les murs épais de pierres cimentées à la chaux

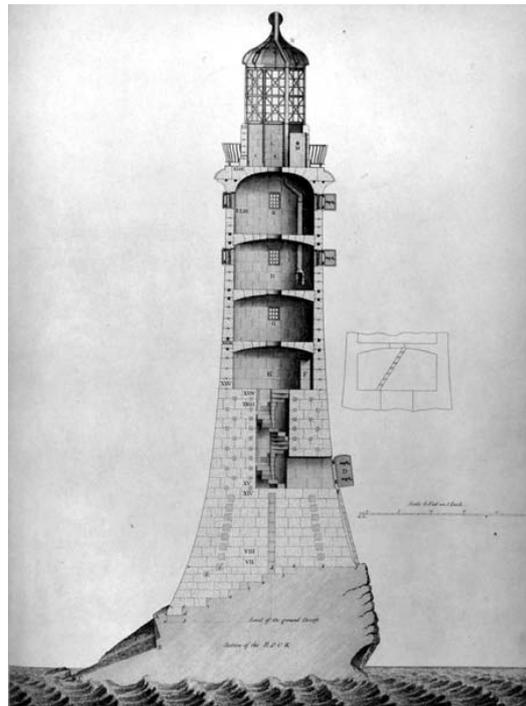


Figure 2 – Vue en coupe du phare d’Eddystone, conçu par John Smeaton en 1759, (illustration datée de 1791 provenant de *Linda Hall Library of Science, Engineering & Technology*)

centimètres par exemple) mais aussi, dans la conception du matériau, par le choix de ciments résistants à l'eau de mer et d'une formulation assurant une faible perméabilité. Lorsque le matériau est bien conçu, il n'y a *a priori* pas de risque lié à la durabilité de la structure lors de son fonctionnement nominal.

La conception d'un béton est extrêmement liée à l'environnement dans lequel le béton va être exposé durant la durée de vie d'un ouvrage. Certains ions, dans un environnement aqueux, peuvent être néfastes pour le ciment hydraté, et par conséquent, pour l'intégrité du matériau béton. Le ciment hydraté, en effet, est poreux et sa porosité est partiellement ou complètement saturée d'une solution dite *interstitielle*. L'observation de structures en béton dégradées ou des investigations expérimentales en laboratoire ont permis de mieux comprendre l'effet de ces attaques chimiques et en particulier le rôle de chaque ion. Ces études, couplées à des modèles, ont conduit à proposer des dispositions constructives ou à concevoir des nouveaux matériaux, pour répondre à un objectif de résistance du matériau dans un environnement donné et pour une durée d'exposition définie.

Généralement, les agressions chimiques sur le béton affectent d'abord la pâte de ciment. Ainsi, en étudiant l'effet sur une pâte de ciment d'un environnement aqueux, on a une bonne idée de ce qui peut se produire sur un béton contenant ce ciment. Cependant, les études en laboratoire de durabilité des matériaux cimentaires sont basées sur des environnements 'modèles', parfaitement reproductibles, mais parfois assez éloignés des environnements naturels (en terme de composition chimique, de l'exposition, de l'évolution dans le temps de la composition, ...). Si l'on s'intéresse à un environnement particulier, il est donc parfois nécessaire de recourir à des plans d'essais expérimentaux spécifiques, qui sont par nature coûteux en ressources et en temps.

Dans un objectif de limiter l'étendue de ces plans d'essais expérimentaux et de mieux comprendre les phénomènes de dégradation qui peuvent se produire dans un environnement particulier, l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques souhaitait mettre en œuvre une étude pour modéliser l'évolution de pâtes de ciment soumises à un environnement chimiquement agressif, de composition quelconque. La méthodologie retenue est focalisée sur l'évolution des équilibres physico-chimiques lors d'agressions chimiques, à l'échelle de la microstructure de la pâte de ciment

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le chapitre 1 présente en détail, premièrement, sous l'aspect de sa microstructure la pâte de ciment, de son hydratation jusqu'aux modèles qui peuvent reproduire l'évolution de la microstructure. Deuxièmement, nous explicitons les phénomènes physiques et chimiques qui peuvent intervenir lors d'agressions chimiques sur des matériaux cimentaires. En particulier, nous présentons la mise en équation des phénomènes prépondérants ainsi que quelques approches pertinentes, issues de la littérature, de modélisation de certaines agressions chimiques sur des matériaux cimentaires. L'objectif de ce chapitre est de mettre en place les outils qui seront nécessaires à la réalisation de notre étude.

Le chapitre 2 définit l'approche retenue pour notre étude ainsi que la mise en équation de la modélisation. Les phénomènes de transport sont découplés des phénomènes réactionnels, et en mettant en équation les interactions entre, d'une

part, l'environnement externe agressif et la solution interstitielle, et d'autre part, entre la solution interstitielle et le squelette solide de la pâte de ciment, nous écrivons un modèle qui peut déterminer l'évolution du squelette solide de la pâte de ciment, quelle que soit la composition de l'environnement externe agressif.

Le chapitre 3 propose des applications de la modélisation pour un ciment CEM I dans trois environnements agressifs différents : eau pure, eau faiblement minéralisée, et eau de mer. Dans ces trois applications, nous avons comparé qualitativement et quantitativement les résultats issus de notre modèle et les résultats expérimentaux issus de la littérature.

Le chapitre 4 présente des développements annexes de l'approche initiale, en tirant parti de l'approche microstructurale que nous avons retenue. L'endommagement chimique, rapport des modules de Young du matériau chimiquement dégradé et du matériau sain, est caractérisé dans le cadre de la lixiviation à l'eau pure. Il est en particulier défini par la porosité capillaire et par la répartition spatiale des phases solides, ceci par le biais de la percolation du squelette solide.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion, qui rappelle les objectifs et le cadre de la modélisation, ainsi que les principaux résultats obtenus. Cette conclusion est complétée par des perspectives d'extension de ce travail, pour améliorer certaines approches ou compléter les résultats obtenus par des informations supplémentaires.

Chapitre 1

Revue de la bibliographie

1.1 Introduction

Les matériaux à matrice cimentaire tels que les bétons sont les matériaux de construction les plus utilisés dans le monde. En 2002, la France a produit pratiquement 20 millions de tonnes de ciment, ce qui correspond à environ un mètre cube de béton produit, par an et par habitant. Comparativement, la production chinoise annuelle s'élève à environ 620 millions de tonnes de ciment [1]. 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.

Le ciment est un composant primordial dans la conception des bétons car ses hydrates apportent la cohésion du squelette granulaire, et donc une tenue mécanique du matériau et de la structure en béton. Par contre, la stabilité des propriétés mécaniques d'un béton repose en grande partie sur la stabilité des hydrates du ciment. Il est donc nécessaire de s'assurer du comportement à long terme du ciment pour garantir celui de la structure en béton.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Tout d'abord, nous décrivons la pâte de ciment, de son hydratation jusqu'aux principales approches pour modéliser sa microstructure. Dans un second temps, nous dressons un inventaire des mécanismes physiques et chimiques pouvant être identifiés dans les matériaux cimentaires.

1.2 Microstructure d'une pâte de ciment : de l'hydratation à sa modélisation

Les ciments sont des matériaux complexes, car polyphasiques, poreux, et évolutifs dans le temps. L'analyse de la microstructure des ciments est nécessaire pour comprendre précisément ces matériaux et leurs comportements. Ce chapitre présente, pour un ciment CEM I, dit Portland, différents aspects liés à sa microstructure.

Tout d'abord, le matériau est décrit à l'état anhydre. Puis les processus d'hydratation de ce ciment, et les différents aspects de la microstructure, sont détaillés. Enfin, nous présentons quelques approches de modélisation de la microstructure

des ciments ainsi que leurs applications.

1.2.1 Le ciment Portland à l'état anhydre

1.2.1.1 Fabrication d'un ciment

La base du ciment Portland, le clinker, est fabriquée à partir d'un mélange de calcaire et d'argile extraits de carrières. Après extraction et concassage, ces deux roches sont mélangées, décarbonatées et transformées lors d'une cuisson dans un four où la température atteint 1450°C. Le produit formé, le clinker, est trempé à l'air. Les granules de clinker sont ensuite broyés finement. La surface spécifique des grains, notée *finesse*, est de l'ordre de $3000\text{cm}^2/\text{g}$ pour un ciment courant et est un facteur direct de la *réactivité*, et en conséquence, de la résistance caractéristique du ciment hydraté.

A ce clinker, base du ciment Portland, sont ajoutés du gypse (à hauteur de 3 à 5%), qui agit comme régulateur de prise, et éventuellement d'autres constituants tels que des fillers calcaires, de la fumée de silice, des laitiers de haut-fourneau ou des cendres volantes, en fonction du ciment à composer. Le tableau 1.1 rappelle les compositions de ciment pour les différentes *classes normalisées* européennes. En fonction des utilisations du ciment et en particulier de l'environnement dans lequel ce ciment hydraté sera exposé, 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.

1.2.1.2 Composition chimique d'un ciment

De par son origine (calcaire et argile), le ciment Portland est constitué de minéraux. Sa cuisson et sa trempé conduisent à avoir quatre constituants de base, très solubles, dont les compositions chimiques et cimentières¹, ainsi que leurs proportions volumiques moyennes sont les suivantes :

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

Les silicates, C_3S et C_2S , sont contenus dans les phases désignées respectivement par *alite* et *bélite*. Ces phases contiennent aussi quelques impuretés sous forme d'alcalins, à l'origine de la présence des ions Na^+ et K^+ dans la solution interstitielle, ou de traces de métaux lourds. Ces derniers ont pour origine les combustibles utilisés dans le four. Quelques études ont permis de comprendre les mécanismes de piégeage dans la matrice cimentaire ou de relargage dans l'environnement extérieur de ces métaux lourds lors du comportement à long terme de bétons, mortiers ou ciments, soumis à une lixiviation [2, 3]. A ce clinker il est ajouté du gypse ($\text{CaSO}_4 : 2\text{H}_2\text{O} \iff \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) et d'autres ajouts normalisés. Le tableau 1.2 donne les compositions chimiques moyennes de ces ajouts. Dans la suite de l'étude, sauf indication contraire, nous ne traiterons que le cas du ciment dit *Portland CEM I*, c'est à dire du clinker complété par du gypse simplement.

¹En 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 $\bar{S} = \text{SO}_3$

1.2. Microstructure d'une pâte de ciment : de l'hydratation à sa modélisation

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

Principaux types	Notation des produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) ^{a)}										Constituants secondaires	
			Constituants principaux											
			Clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D ^{b)}	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné T	Calcaire			
Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V				Calcaique W	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 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 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 fumée de silice est limitée à 10%
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM III/A-M et CEM III/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 [%]

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	0,20	0,85	2,1	3,15
Fumée de silice	95,00	2,3	0,15	0,1	0,01	0,06		0,006	2,2
Cendres volantes	48,70	27,9	9,5	1,5	2,4	4,2	1,6	1,2	2,22
Laitiers	33,6	10,4	1,0	0,8	41,9	0,4	8,1	0,02	2,88

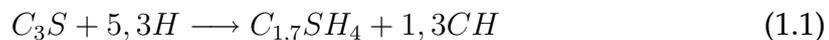
1.2.2 Hydratation d'un ciment Portland

L'hydratation d'un ciment Portland peut se résumer, dans une approche simplifiée, à l'hydratation des quatre constituants de base (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF). Pour ce faire, nous étudierons d'abord les mécanismes d'hydratation des silicates (C_3S et C_2S), des aluminates (C_3A et C_4AF), puis nous aborderons le cas de l'hydratation couplée de ces deux familles d'anhydres pour traiter du cas du ciment Portland.

1.2.2.1 Hydratation des silicates

Les silicates représentent une proportion pouvant aller des 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 . Les $C - S - H$ sont des hydrates de stœchiométrie variable. Le rapport entre le nombre de moles de calcium sur celui de silice donne une indication sur cette stœchiométrie. Dans une pâte de ciment hydratée, ce rapport, noté C/S est proche de 1,7. Les $C - S - H$ précipitent autour des grains de ciment et forment une couche qui ralentit la cinétique de dissolution des anhydres, qui devient contrôlée par la diffusion ionique au sein des hydrates. La portlandite précipite quant à elle dans la solution interstitielle. F. Young [4] propose une équation bilan de l'hydratation du C_3S :



L'équation bilan de l'hydratation du C_2S est similaire, mais ne produit que 0,3 moles de portlandite au lieu de 1,3 pour le C_3S .

En présence de fumée de silice, la portlandite issue de l'hydratation du C_3S et C_2S peut être consommée et former à partir de cette silice des $C - S - H$ dont la structure est plus polymérisée et le rapport C/S proche de 1,1.

La cinétique d'hydratation du C_2S est beaucoup plus lente que celle du C_3S . Par exemple, des études sur des bétons à poudres réactives (BPR) ont montré que le C_2S n'est pratiquement pas hydraté par rapport au C_3S lorsque le matériau n'évolue plus [5]. A court terme, les silicates hydratés formés proviennent donc majoritairement du C_3S , qui ont un rôle prépondérant dans les montées en résistance à court terme des bétons. L'hydratation plus lente du C_2S , après 28 jours, conduit à l'amélioration des résistances à long terme. Des essais sur de l'alite et de la bélite ont mis en évidence que les résistances à long terme sont comparables et que seule la cinétique d'hydratation est différente [6].

1.2.2.2 Hydratation des aluminates

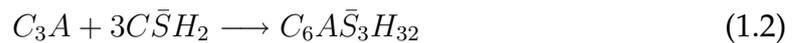
L'hydratation des aluminates (qui représentent une fraction volumique maximale de 20% du ciment) est très rapide, exothermique, et par conséquent intervient dans les premiers instants de l'hydratation d'un ciment CEM I. Les hydrates

formés peuvent être C_2AH_8 , C_3AH_6 ou C_4AH_{13} . Ils précipitent immédiatement autour des grains de ciment et perturbent par conséquent l'hydratation des silicates en limitant la surface de dissolution. Ce phénomène provoque, de plus, une rigidification précoce du matériau, perturbant sa mise en œuvre, limite la quantité de $C - S - H$ et de portlandite formés et pénalise donc les résistances mécaniques à long terme.

1.2.2.3 Le rôle des sulfates dans l'hydratation du ciment

Pour remédier à ce phénomène de *fausse prise*, les cimentiers incorporent une source de sulfates par l'intermédiaire du gypse. Si cette quantité est bien dosée, ce gypse réagit avec les aluminates pour former des hydrates de sulfoaluminates de calcium : le tri-sulfoaluminate de calcium, aussi connu sous le nom d'*ettringite* et le monosulfoaluminate de calcium. La précipitation d'*ettringite*, plus tardive dans le processus d'hydratation, se fait au détriment des hydrates C_4AH_n , et permet donc aux silicates de s'hydrater "librement".

L'équation bilan de l'hydratation de l'aluminate tri-calcique en présence de gypse donne :



Après quelques jours, cette *ettringite* formée se dissout partiellement pour former du monosulfoaluminate de calcium.

1.2.2.4 La solution interstitielle

Lors de l'hydratation, l'eau de gâchage se charge en ions. Ces ions ont pour origine les anhydres qui se sont dissous : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et gypse. La précipitation des hydrates se produit suivant des processus de germination et croissance de cristaux, en fonction de la concentration des ions de cette solution aqueuse, nommée dans la pâte de ciment hydratée la *solution interstitielle*.

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. Une étude de l'évolution des espèces en solution a été proposée par P. Longuet [7]. Dans la figure 1.1, nous voyons une augmentation au cours du temps de la concentration en alcalins (Na^+ et K^+), relargués lors de la dissolution des phases alite et bélite, et une diminution globale de la quantité de calcium et de sulfates en solution. 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*. La première baisse de la concentration du calcium en solution, après pratiquement cinq heures, est reliée à une précipitation de portlandite.

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

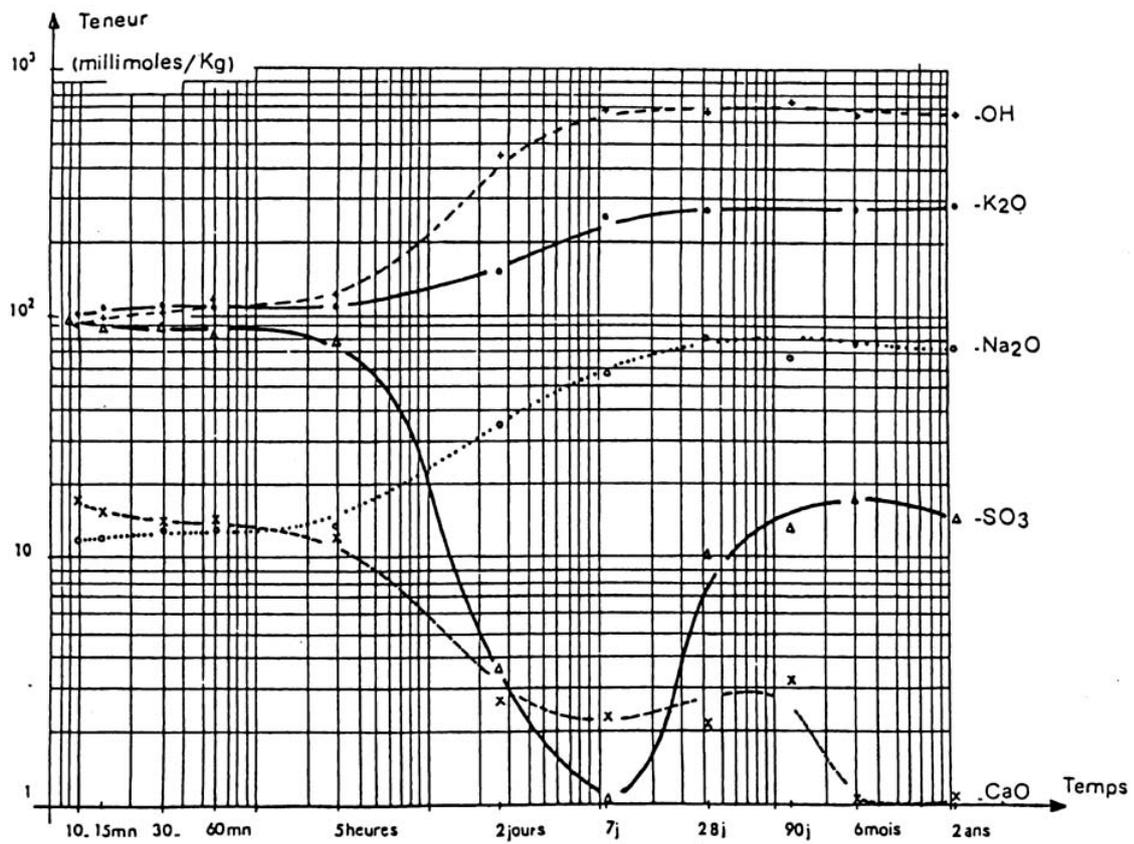


Figure 1.1 – Evolution dans les premiers instants de l’hydratation de la composition de la solution interstitielle, d’après P. Longuet et al. [7]

1.2.2.5 Aspects cinétiques de l'hydratation

Même si les composés anhydres sont très facilement solubles, l'hydratation d'un ciment n'est pas instantanée car une multitude de phénomènes physiques et chimiques se mettent en place lors de l'hydratation. Aux tous premiers instants, les anhydres sont au contact de l'eau, leur dissolution contrôle la cinétique d'hydratation. Dès que des hydrates se forment autour des anhydres, la cinétique d'hydratation du ciment devient alors dépendante de la diffusion des ions au sein des couches d'hydrates.

La cinétique d'hydratation de chaque phase anhydre ou du ciment peut être caractérisée à partir du flux thermique dégagé par l'hydratation au cours du temps. La figure 1.2 à gauche présente les flux thermiques dégagés par l'hydratation de certaines phases au cours du temps. Nous voyons que le flux thermique expérimental est très différent du flux 'théorique', résultant de la somme des flux thermiques de l'alite et du système $C_3A - gypse - CH$ pris séparément (figure 1.2 à droite), ce qui illustre bien le fait que la cinétique globale d'hydratation d'un ciment est très fortement influencée par tous les constituants qui composent le ciment.

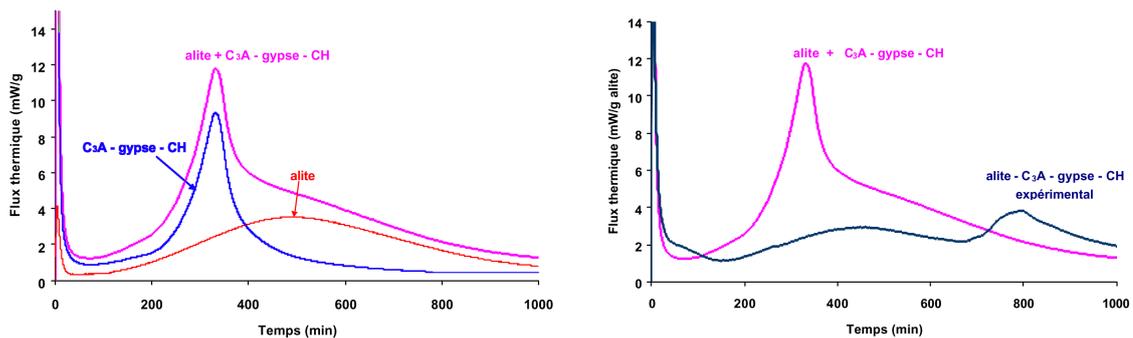


Figure 1.2 – Courbes de flux thermiques dégagés lors de l'hydratation de l'alite et du système $C_3A - gypse - CH$ (à gauche), et comparaison entre le flux théorique, somme des flux des deux systèmes, et le flux thermique expérimental, d'après H. Minard [8]

Si l'on ne s'intéresse qu'au flux thermique dégagé par le système *alite - $C_3A - gypse - portlandite$* expérimental, le premier pic, aux très jeunes âges, est dû à la dissolution des phases lors de la mise en contact avec de l'eau. La précipitation pratiquement instantanée d'hydrates à la surface des grains anhydres conduit à la fin du premier pic et à un ralentissement de la réaction d'hydratation, souvent désigné par *période dormante*. Le second pic, aux alentours de $800min$, correspond à la précipitation de portlandite et la densification des $C - S - H$ dans la matrice cimentaire.

Un point important dans la cinétique d'hydratation d'un ciment est le passage du comportement 'fluide' au comportement 'solide' de la pâte, cet instant est nommé la *prise*. 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 d'hydrates (figures 1.3 et 1.4).

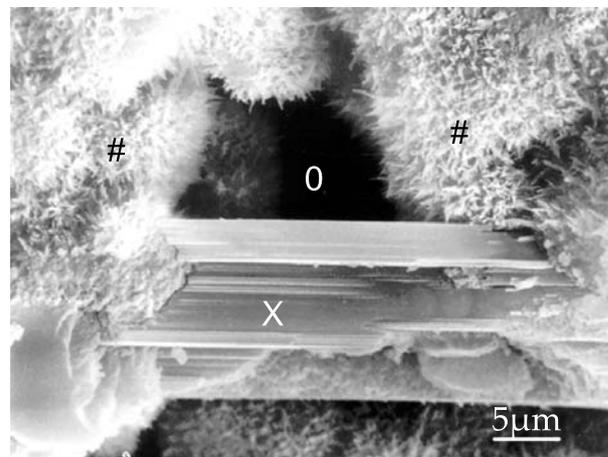


Figure 1.3 – Cristal de portlandite (X) entre des $C - S - H$ (#), d'après [9]. La porosité est repérée par (O).

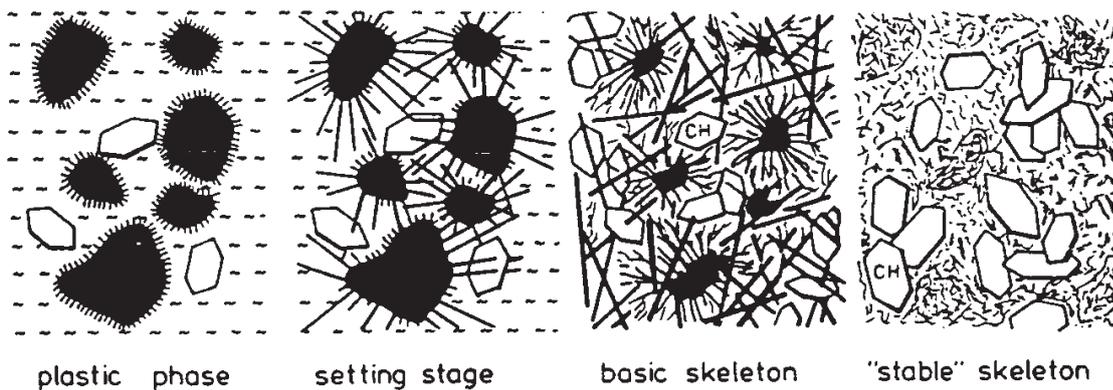


Figure 1.4 – Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, d'après F.W. Locher [10]

1.2.3 Microstructure d'une pâte de ciment hydratée

1.2.3.1 Description des hydrates formés

Les silicates de calcium hydratés (désignés par $C - S - H$), issus de l'hydratation des phases alite et bélite, 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 stœchiométrie variable, ce qui la distingue dans la pâte de ciment par rapport aux autres hydrates, cristallins, tels que la portlandite. Dans une pâte de ciment, les $C - S - H$ ont une structure fibreuse (figure 1.5).

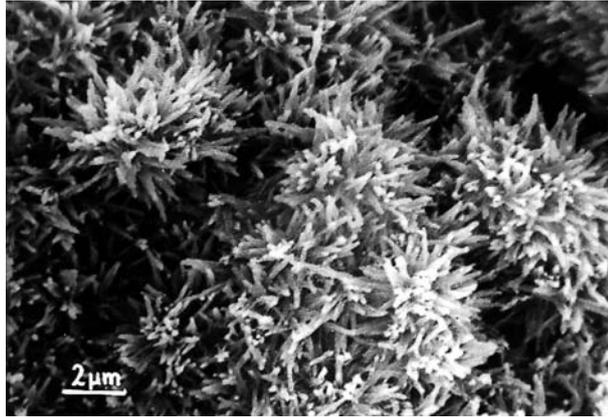


Figure 1.5 – Vue au microscope électronique à balayage de $C - S - H$ dans une pâte de ciment hydratée, d'après [9]

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 C_3S ou C_2S 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*.

Dans une pâte de ciment, et dès les premières secondes la formation du $C - S - H$ a lieu à la surface des grains de clinker, à partir des ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- fournis par la dissolution de l'alite et de la bélite [11, 12]. Ce $C - S - H$ a initialement un rapport C/S proche de 1,1. La porosité de cette couche conduit à contrôler par diffusion la vitesse de dissolution des anhydres. Après formation de cette "couche" deux types de $C - S - H$ se forment : à l'extérieur de cette couche un $C - S - H$ en forme d'aiguilles nommé *outer product* est formé à partir des ions en solution tandis qu'à l'intérieur de cette couche, "en remplacement" des anhydres, se forme un $C - S - H$ plus dense que l'*outer product*, l'*inner product*.

En laboratoire la synthèse des $C - S - H$ peut se faire par des suspensions où l'on fait réagir de la portlandite et de la fumée de silice, ou bien du $CaCl_2$ avec du Na_2SiO_3 . Cette deuxième réaction conduit à former des $C - S - H$ de rapport C/S proche de 1 et du chlorure de sodium.

La structure des $C - S - H$ est assez complexe. Son étude à l'échelle nanométrique peut expliciter le comportement physico-chimique des $C - S - H$ et en particulier sa stoechiométrie variable. La synthèse en laboratoire des $C - S - H$ de rapport C/S proche de 1 et leur étude, notamment par observation au Microscope Electronique à Transmission (MET) (figure 1.6), a révélé la structure lamellaire et permis de confirmer l'existence d'un analogue naturel de ces $C - S - H$, la *tobermorite*, structure proposée par H.F.W. Haylor [6]. Elle peut aussi se former dans des ciments ayant subi un autoclavage.

La tobermorite a une structure lamellaire, dite *drierketten*, composée de plans de CaO et de tétraèdres de SiO_4 (figure 1.7). Les tétraèdres de silice liés aux plans de calcium sont parfois reliés entre eux par d'autres tétraèdres dits *pontants* et forment des chaînes de silicates. Cette représentation donne une bonne idée de la

structure d'un $C-S-H$ de rapport C/S faible mais ne permet pas d'expliquer les changements de composition d'un $C-S-H$, lorsque le rapport C/S augmente, par exemple.

La Résonance Magnétique Nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si) donne des informations quantitatives sur la connectivité des atomes de silice dans un matériau considéré. Cette connectivité correspond au nombre de liaisons communes avec d'autres tétraèdres de silice. Par RMN ^{29}Si , des pics distincts sont observables, et sont reliés aux connectivités de type Q_0 , Q_1 , Q_2 ou Q_3 (figure 1.8). Les tétraèdres de silice de type Q_1 sont liés au plan de CaO et situés aux bouts des chaînes silicatées. Les tétraèdres de type Q_2 sont soit situés sur un plan de CaO et liés à des Q_1 et à un tétraèdre pontant (notés Q_{2i} ou Q_{2v}), soit des tétraèdres pontants (notés Q_{2p}). Le suivi de la connectivité de la silice, et en particulier le ratio des pics Q_1/Q_2 permet donc d'évaluer la longueur des chaînes silicatées et par conséquent en déduire une évolution de la structure des $C-S-H$, en terme de rapport C/S (figure 1.9). De par leur grande surface spécifique, conséquence de la structure en feuillets, les $C-S-H$ sont susceptibles de fixer d'autres espèces que la silice. Par exemple, des ions aluminium peuvent se substituer au silicium dans les tétraèdres pontants, ce qui a été observé par RMN [14] pour des matériaux lixiviés. Dans les espaces interlamellaires l'aluminium peut aussi se substituer au calcium lorsque le rapport C/S est supérieur à 1. De même, lors de l'attaque sulfatique [15] des sulfates peuvent se fixer sur les $C-S-H$.

La portlandite est un composé cristallin, de forme hexagonale 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 1.3), facilitant la percolation des phases solides à court terme.

L'équilibre chimique de la portlandite dans un milieu cimentaire sans présence d'alcalins s'établit à un pH très basique, de l'ordre de 12,4. Ainsi, la portlandite est très sensible à un abaissement du pH de la solution interstitielle et, du fait de sa grande solubilité, se dissout pour compenser le départ des ions calcium lors de la lixiviation par l'eau pure. Des essais expérimentaux [17] et des calculs par modélisations [18] sur une pâte de ciment CEM I à rapport E/C de 0,5 ont montré que la seule dissolution de la portlandite (qui représente en volume environ 20% des phases solides) conduit à diviser par deux le module de Young de la pâte de ciment lixiviée.

Les sulfoaluminates de calcium sont issus de l'hydratation de l'aluminate tricalcique et de l'aluminoferrite tetra-calcique en présence de gypse. Dans les premiers instants, seule l'*ettringite* (tri-sulfoaluminate de calcium) se forme, par précipitation dans le réseau poreux. Des observations au microscope électronique à balayage mettent en évidence une structure composée de fibres fines et aléatoirement orientées. La formation de *monosulfoaluminate de calcium* intervient plus tardivement dans le processus d'hydratation et précipite dans les pores suite à l'hydratation du C_3A et à la dissolution de l'*ettringite* préalablement formé (qui

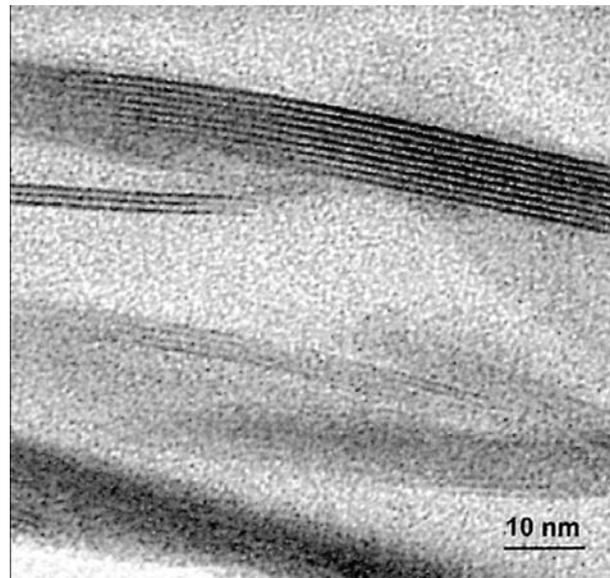


Figure 1.6 – Image au microscope électronique à transmission d'un $C - S - H$ de synthèse dit *tobermoritique* (Photo C. Clinard, d'après [1])

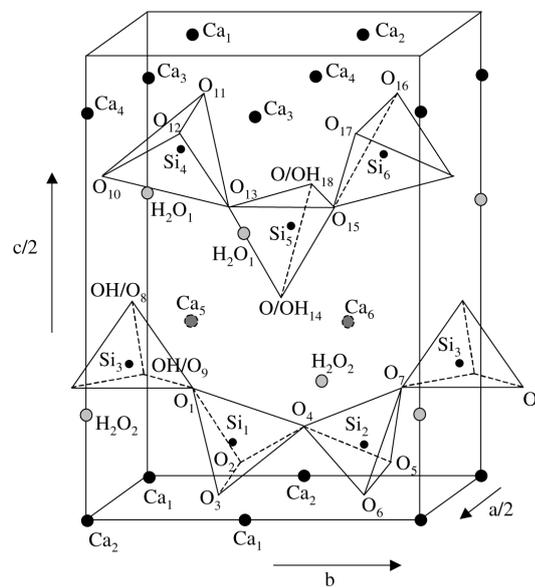


Figure 1.7 – Représentation *dierketten* de la tobermorite, analogue naturel des $C - S - H$ de rapport C/S faible, d'après S.A. Hamid [13]

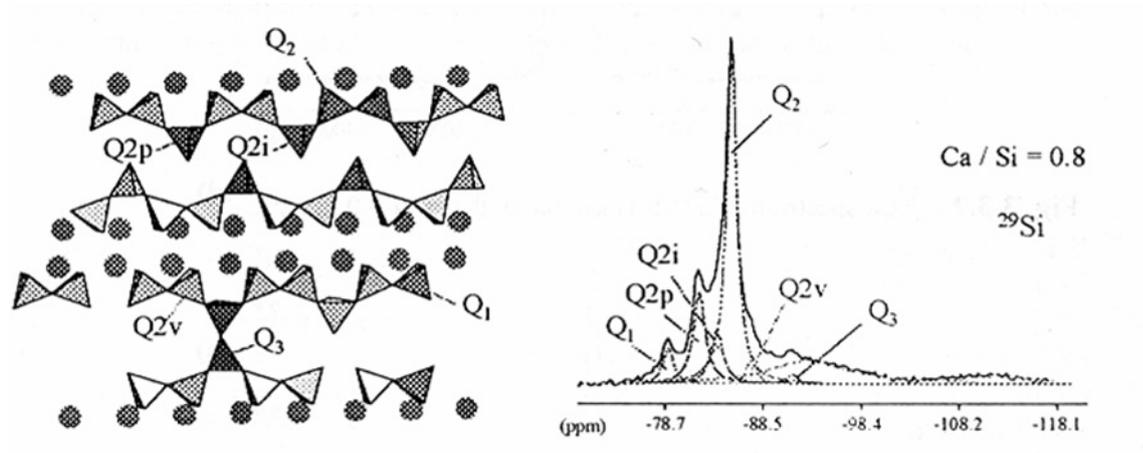


Figure 1.8 – Connectivités des tétraèdres de silice et réponses sur le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire du silicium, d’après I. Klur [16]

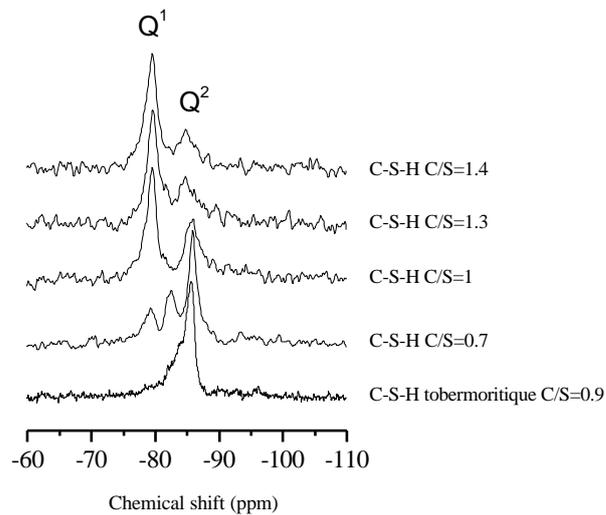


Figure 1.9 – Spectres de résonance magnétique nucléaire du silicium pour des $C - S - H$ à différents rapports C/S , d’après N. Lequeux [1]

devient vis-à-vis du monosulfoaluminate la source d'ions sulfates lorsque tout le gypse a été consommé).

L'ettringite issue de l'hydratation du ciment est souvent désignée *ettringite primaire*. De par sa structure en aiguilles (figure 1.10 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.

La formation d'ettringite peut se faire aussi à long terme dans une matrice cimentaire durcie. 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 C_3A 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. Des observations au microscope électronique à balayage mettent en évidence une forme d'ettringite massive (figure 1.10 à droite), remplissant intégralement des pores, puis initiant des fissures. Pour éviter ces désordres microstructuraux qui pénalisent le fonctionnement du matériau, des prescriptions conduisent à limiter la température de cure à 65°C et, en fonction de l'environnement extérieur, à limiter la teneur en aluminates dans le ciment.

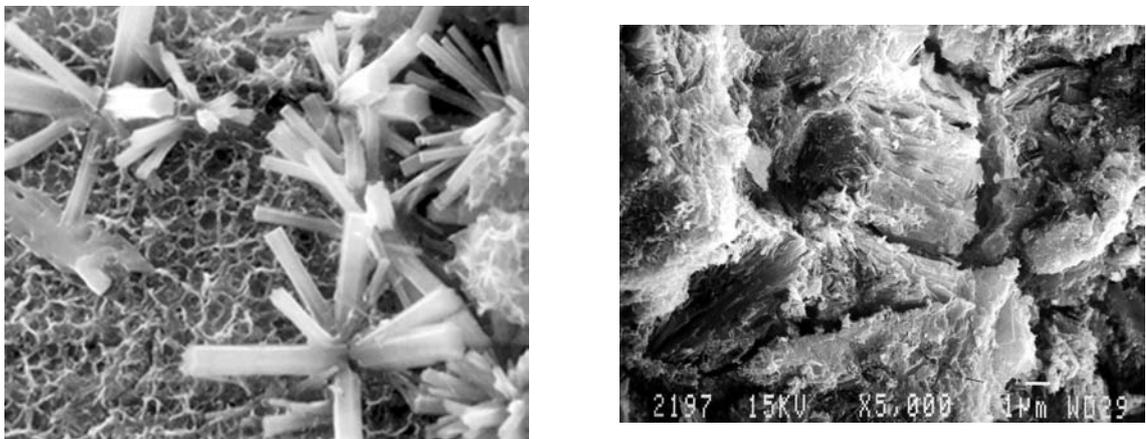


Figure 1.10 – Observations au microscope électronique à balayage d'aiguilles d'ettringite dans un ciment au laitier [19] et d'ettringite massive dans des pâtes de ciment [20]

1.2.3.2 Description du réseau poreux

La porosité initiale est implicitement définie à partir de la quantité d'eau qui est utilisée pour hydrater le ciment, autrement dit du rapport E/C . Pour des raisons de mise en œuvre et dans un béton courant, la quantité d'eau introduite est

supérieure à la quantité d'eau stœchiométriquement nécessaire à l'hydratation totale du ciment. De ce fait, même à hydratation complète, il reste nécessairement une phase aqueuse au sein de la microstructure de la pâte de ciment. Cette phase aqueuse peut s'évaporer et être remplacée partiellement par une phase gazeuse. De ce fait, une pâte de ciment est obligatoirement poreuse.

Suivant les matériaux cimentaires, la quantité et la distribution de la porosité peuvent varier. Un diagramme de distribution de la porosité de pâtes de mêmes ciments mais avec différents rapports E/C (figure 1.11) a été proposé par G.J. Verbeck et al [21]. Ce diagramme montre la présence de deux pics de distribution de la porosité, mettant en valeur deux classes de porosité dans une pâte de ciment hydratée.

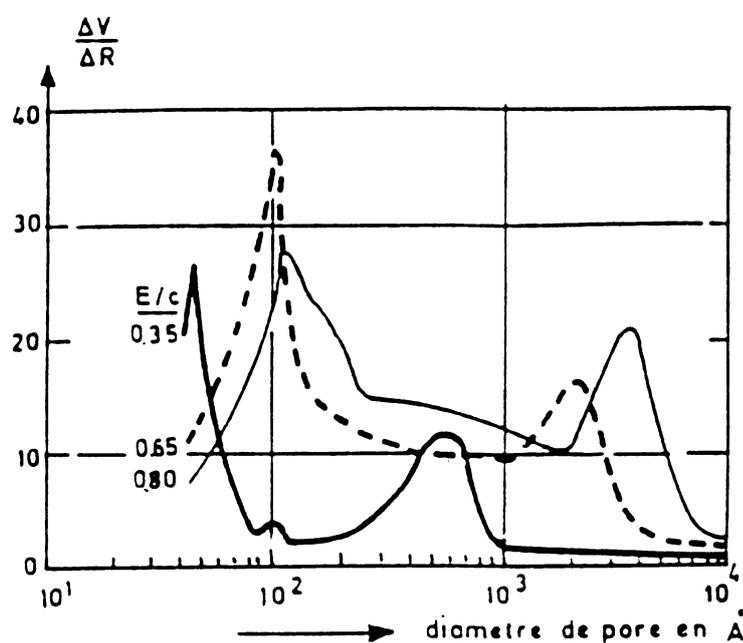


Figure 1.11 – Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à rapport E/C de 0,35, 0,65 et 0,80, par G.J Verbeck et R. Helmuth [21]

Une première porosité, dite *porosité capillaire*, a une taille de pores comprise entre 0,1 et $10\mu m$. Cette porosité est un "reliquat" de la porosité initialement introduite lors de la définition du rapport E/C . C'est au sein de cette porosité que la plupart des phénomènes de dissolution ou précipitation de phases solides se produit, ou que l'échange d'espèces par diffusion avec l'environnement extérieur se fait. Cette porosité peut être partiellement ou totalement connectée. Une étude statistique de percolation dans un réseau 3D composé de mailles cubiques de $1\mu m$ de côté a mis en évidence un seuil de percolation de la porosité pour une valeur d'environ 18% [22]. Des essais de diffusivité confirment l'ordre de grandeur de cette porosité limite. La porosité capillaire d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,65$ est d'environ 30% alors que pour un béton de poudres réactives elle est plutôt proche de 4% [5].

Les essais de porosimétrie mettent aussi en évidence une *porosité nanométrique*.

Cette porosité 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 (figure 1.6) et illustrée dans le modèle de R. Feldman et P. Sereda (figure 1.12). La porosité nanométrique comprend aussi bien l'espace interfeuillelet 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 10nm. 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 $C - S - H$ [23].

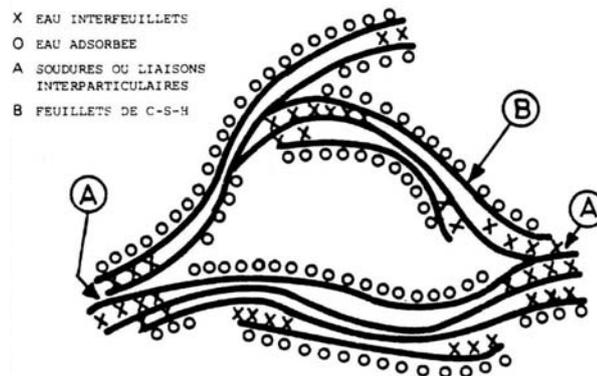


Figure 1.12 – Schématisation de la structure des $C - S - H$, d'après R. Feldman et P. Sereda [24]

1.2.4 Quelques approches pour la modélisation de la microstructure d'une pâte de ciment

Dans cette partie nous allons nous intéresser à différentes approches originales utilisées pour modéliser la microstructure d'une pâte de ciment. Suivant leur finalité, elles s'intéressent au squelette solide de la pâte de ciment ou au réseau poreux.

1.2.4.1 HYMOSTRUC

Ce modèle, développé par K. Van Breugel, est basé sur la représentation du ciment par un ensemble de grains monophasiques circulaires. La modélisation s'intéresse à l'évolution bidimensionnelle de ces grains lors de l'hydratation. Plus récemment, la modélisation a été adaptée à une représentation tridimensionnelle en utilisant des sphères "pixellisées" [25], le maillage cubique ayant comme largeur 0,25 μm . Dans cette partie nous détaillons le fonctionnement du modèle 2D.

L'hydratation des grains de ciment se traduit par une modification du rayon de ces grains. La figure 1.13 présente deux mécanismes d'expansion considérés dans le modèle. Dans la partie gauche le grain de ciment est isolé et son accroissement de volume se fait librement, c'est à dire que les produits formés par l'hydra-

tation se "déposent" de façon homogène autour du grain, provoquant une augmentation radiale de volume. La partie droite de la figure représente les cas des interactions avec les particules voisines sur l'hydratation, apparaissant quand il y a percolation des phases solides. Dans cette modélisation sont distingués deux types d'hydrates : des hydrates qui se forment autour du grain initial sont appelés *outer product* et des hydrates qui se forment au sein du grain initial, après consommation d'une couche de grains anhydres, sont appelés *inner product*.

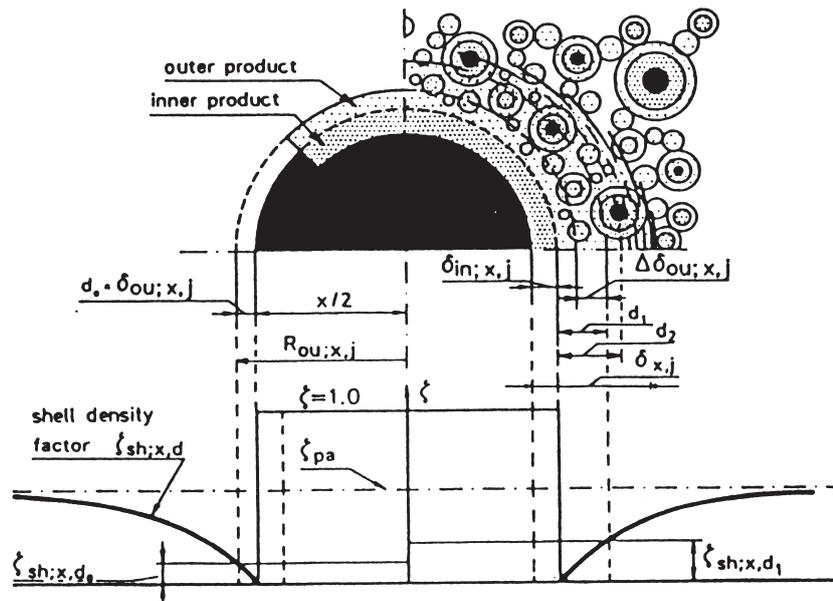


Fig. 1a

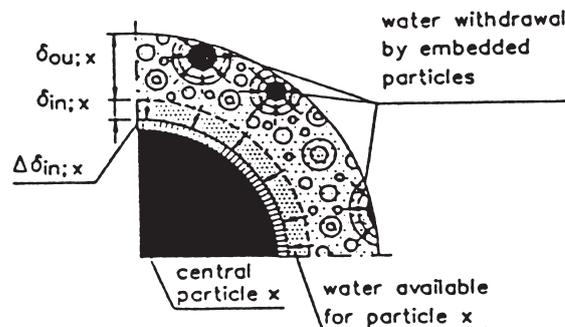


Fig. 1b

FIG. 1

Figure 1.13 – Représentation de la microstructure et des couches d'hydrates d'après K. Van Breugel [26, 27]

La cinétique d'hydratation d'une particule de ciment est gérée par l'évolution de l'épaisseur de la couche d'hydrates formée autour du grain. En fonction du degré d'hydratation $\alpha_{x,j}$ de la particule de diamètre initial x et à l'instant t_j , le rayon de la particule anhydre $x/2 - \delta_{in}; x, j$ et le volume d'hydrates formés sont calculés. L'épaisseur du front de réaction, correspondant à la perte de rayon de la

particule de ciment s'écrit :

$$\delta_{in;x,j} = \frac{x}{2}[1 - (1 - \alpha_{x,j})^{1/3}]. \quad (1.3)$$

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

$$V_{ou;x,j} = (v - 1)\alpha_{x,j}V_x, \quad (1.4)$$

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*.

La proximité des particules voisines dans un cas d'hydratation réel fait que les hydrates formés vont parfois se développer, si l'on se tient aux équations précédentes, dans les grains voisins. Ceci n'est pas réaliste. Le programme HYMOSTRUC redistribue ainsi les hydrates qui se trouvent dans des zones communes à deux particules (figure 1.14).

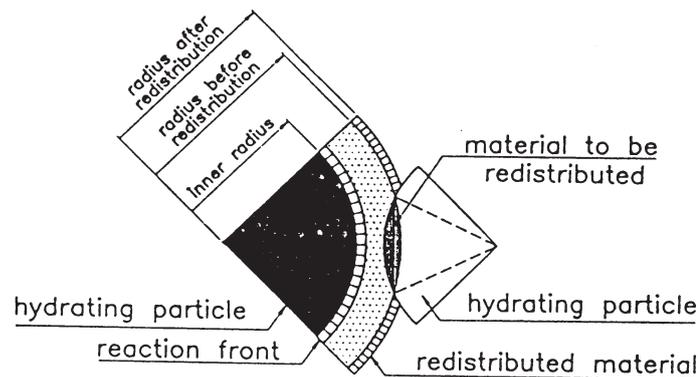


Figure 1.14 – Interaction d'une particule voisine et redistribution des hydrates d'après K. Van Breugel [28]

Le modèle permet de représenter en deux dimensions l'évolution de la microstructure d'une pâte de ciment pour une hydratation simplifiée, à un hydrate qui se forme autour de la particule anhydre. Pour chaque particule, la cinétique d'hydratation est entièrement gérée par son degré d'hydratation. La loi d'évolution du degré d'hydratation de chaque particule est définie en tenant compte de l'humidité relative, de la consommation d'eau, de la température, de la diffusion de l'eau à travers la couche d'hydrates formés et du diamètre de la particule. Lorsque ces lois sont calibrées [29] il est alors possible d'estimer directement la porosité ou des caractéristiques diffusives, ou en couplant le modèle à un code aux éléments-finis la contrainte limite à la compression ou d'autres grandeurs caractéristiques. Actuellement, cette approche est un des maillons de modèles développés à l'université de technologie de Delft, pour représenter numériquement le comportement de matériaux à matrice cimentaire, et en particulier aux jeunes âges.

1.2.4.2 CEMHYD3D

Le modèle d'hydratation développé par D. P. Bentz est un ensemble d'algorithmes qui permettent de générer et d'hydrater numériquement une pâte de ciment Portland en tenant compte de la composition réelle du clinker. Dans cette partie, nous nous attachons à détailler la version 2 du modèle². Dans cette version, le programme est capable d'hydrater une pâte de ciment mais aussi d'étudier certains problèmes de durabilité comme en particulier la lixiviation [5, 30].

CEMHYD3D est basé sur une microstructure qui se veut représentative du ciment anhydre. Cette microstructure est discrétisée par un volume élémentaire représentatif cubique de 100^3 pixels (ou, plus rigoureusement, de *voxels*) rempli de sphères de différents rayons. Le choix de la dimension du pixel, de $1\mu\text{m}^3$ est un compromis entre la finesse de description de la microstructure et la charge de calcul en conséquence. D'après [31], des études de sensibilité montre que le couple *taille de pixel/taille du maillage* fonctionne bien dans ce cas avec ces valeurs utilisées.

Le point de départ dans la génération d'une microstructure digitalisée représentative d'une pâte de ciment Portland durcie est l'acquisition de données spécifiques au ciment étudié. Des observations par micrographies et à la sonde EDS, complétées par un retraitement informatique des images de grains de ciment (figure 1.15) permettent d'obtenir la composition chimique du clinker ainsi que sa granulométrie. La section observée et analysée à la sonde EDS est une surface d'environ $250\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$, suffisante *a priori* pour être représentative du clinker. 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 le volume élémentaire représentatif (que nous désignerons par la suite comme *VER*), de la plus grande particule ($71\mu\text{m}$ de diamètre) jusqu'à la plus petite ($1\mu\text{m}$) [32, 33]. Le nombre de particules pour chaque diamètre est déterminé à partir de la distribution volumique (*Particle Size Distribution, PSD*), spécifique à chaque ciment.

Le rayon hydraulique, qui est le rapport entre les proportions volumiques et surfaciques de chaque phase, permet de répartir d'une manière représentative les phases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et gypse, ce dernier ayant par hypothèse la même courbe granulométrique que le clinker). Cette information permet de rendre les grains de ciment sphériques dans la microstructure digitalisée équivalents en terme de réactivité chimique aux grains réels, avec leurs formes quelconques. Une série d'algorithmes (*RAND3D*, *STAT3D*, *BURN3D* [34]) (figure 1.16) permet alors, compte tenu de ces caractéristiques de répartition de phases, d'attribuer aux pixels correspondant aux grains de ciment un numéro identifiant la phase solide : un pixel représente donc un volume de $(1\mu\text{m})^3$ de C_3S , C_2S , ..., conformément au rayon hydraulique et à la réactivité du ciment.

La microstructure générée représente le ciment anhydre. Pour simuler l'hydratation du ciment, le modèle CEMHYD3D utilise des algorithmes basés sur les

²disponible sur Internet sur le site <http://ciks.cbt.nist.gov/vcct1/>

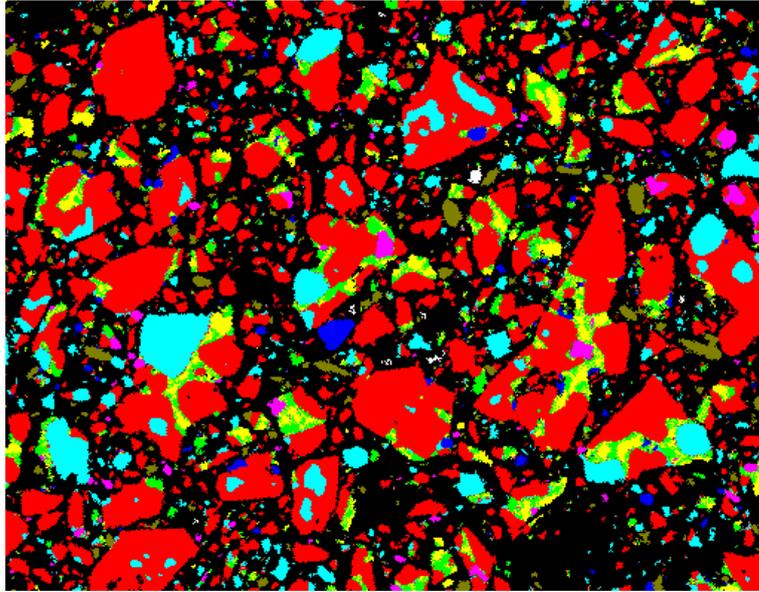


Figure 1.15 – Section de $256\mu\text{m} * 200\mu\text{m}$ du ciment 135 de finesse $394\text{m}^2/\text{kg}$ après observation au microscope électronique à balayage, analyse à la sonde EDS et retraitement informatique. Les couleurs sont les suivantes : noir = porosité, rouge = C_3S , bleu clair = C_2S , vert = C_3A , orange = C_4AF , vert = sulfates de calcium, jaune = K_2SO_4 et blanc = CaO . (Image provenant du NIST Cement Images database)

automates cellulaires. L'exemple le plus connu de tels algorithmes et que l'on retrouve parfois comme économiseur d'écran est le fameux *jeu de la vie*³ (inventé par le mathématicien John Horton Conway dans les années 70) où des pixels, représentant des cellules, affichés à l'écran, changent de statut en fonction de l'état de ses pixels voisins et ainsi se reproduisent, se déplacent ou meurent.

Les phénomènes physico-chimiques tels que la diffusion d'espèces ioniques, la dissolution, la nucléation et la croissance sont modélisées à l'aide d'automates cellulaires [30, 5, 35] dans lesquels des "lois" sont spécifiées. Ces lois permettent de décrire qualitativement et quantitativement les réactions chimiques (figure 1.17) : à une phase donnée (C_3S , CH ,...) sont attribués différents paramètres tels que la probabilité de dissolution, nucléation... A chaque pixel dit "solide" qui compose la microstructure de la pâte de ciment sont attribués des *événements*, changements d'état, spécifiques. Pour illustrer ces mécanismes prenons l'exemple de l'hydratation d'un pixel de C_3S :

- un pixel de C_3S peut se transformer en $C - S - H$. Ce changement d'identifiant (le numéro du pixel concerné passe de 1 à 13) peut conduire à la formation d'un pixel de CH (numéroté 12) et d'un deuxième pixel de $C - S - H$. Ces "possibilités" sont matérialisées par un test aléatoire : une procédure notée `rand()` génère un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 et est comparé à la probabilité d'occurrence de l'événement. Si le nombre est supérieur, l'événement se produit. La probabilité d'apparition de ces deux pixels est *reliée* à

³Le site <http://t0m.free.fr/jdlv/jdlv.htm> propose de très bonnes explications sur le fonctionnement de ces algorithmes

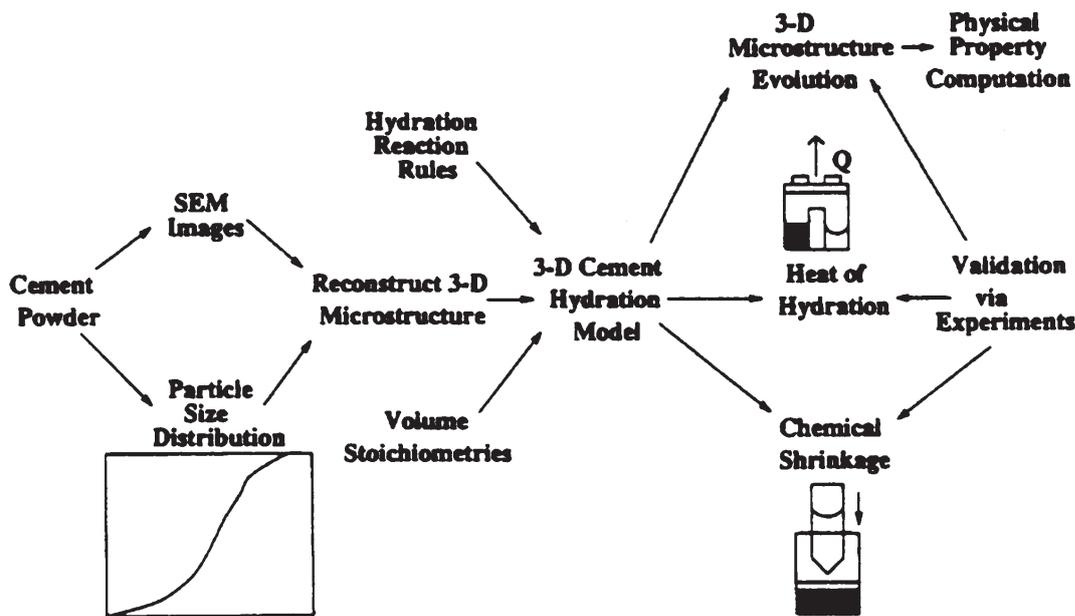


Figure 1.16 – Organigramme de fonctionnement de CEMHYD3D d’après [32]

la stœchiométrie de la réaction d’hydratation du silicate tricalcique.

– les pixels de CH et de $C - S - H$ éventuellement formés ont une nature *diffusante*. Ces pixels vont avoir, au sein de l’espace poreux (c’est à dire parmi les pixels d’identifiant 0) un mouvement aléatoire qui se termine quand l’un des deux événements suivants se produit :

1. le pixel diffusant *précipite*, c’est à dire qu’à un déplacement donné, ce pixel a au moins un de ses 6 voisins directs qui est un pixel dit *solide* et que la probabilité d’occurrence de la précipitation est atteinte. Cet événement peut s’assimiler à la croissance de cristaux,
2. le pixel diffusant *nuclée*, c’est à dire qu’au bout d’un certain nombre de cycles de déplacements (défini par l’utilisateur avant le début du calcul) *ou* si la probabilité d’occurrence de l’événement *nucléation de l’espèce* est atteinte, le pixel diffusant devient un pixel solide.

Ces automates cellulaires permettent ainsi de définir la stœchiométrie mais aussi la cinétique de toutes les réactions possibles au cours de l’hydratation d’un ciment. De même, le modèle est capable de traiter certains problèmes de durabilité puisqu’il suffit de rajouter à l’algorithme de base les automates cellulaires [36] correspondant au phénomène de durabilité étudié, comme la lixiviation [30]. En outre, il est de plus possible d’insérer des conditions thermodynamiques telles qu’une isothermie de la réaction et des chaleurs d’hydratation afin de se rapprocher le plus possible des conditions expérimentales [32]. Ces conditions ‘expérimentales’ agissent essentiellement sur les probabilités d’occurrence des événements.

L’exemple de l’hydratation du silicate tricalcique permet de rendre compte

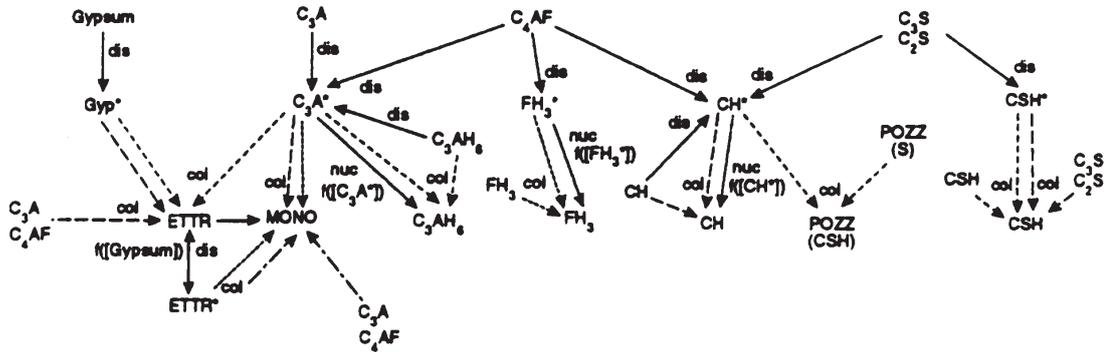


Figure 1.17 – Principe de formation des hydrates et phénomènes physiques associés [32]

de la complexité de la mise au point du modèle tridimensionnel d'hydratation, qui prend en compte aussi les autres anhydres, et en particulier les aluminates. A chaque constituant, c'est-à-dire à chaque identifiant de pixel, des événements spécifiques avec des probabilités spécifiques doivent être définis et calibrés. Cette étape de calibration est primordiale, pour caractériser quantitativement l'hydratation d'un ciment. Par exemple, pour le C_3A , son hydratation peut conduire à trois phases différentes :

- de l'ettringite, lorsque ce C_3A réagit avec du gypse,
- du monosulfoaluminate, lorsque le pixel de C_3A rencontre un pixel d'ettringite,
- du C_3AH_6 , lorsque le C_3A s'hydrate en l'absence d'une source de sulfate.

Cependant, les algorithmes à base d'automates cellulaires apportent de nombreux avantages comme la simplification des phénomènes de transport ou le respect global de la stœchiométrie des réactions. Une exploitation quantitative des données fournies avec ce modèle ne peut se faire qu'après détermination de paramètres issus de données expérimentales. En effet, il est nécessaire, par exemple, de connaître la composition chimique et granulométrique du ciment afin d'en déduire les paramètres probabilistes qui permettront ensuite de caler la cinétique de réaction sur les pas de calcul. Une fois ces paramètres déterminés il est possible de retrouver ou de déduire avec une très bonne concordance des résultats expérimentaux tels que la contrainte limite à la compression, le degré d'hydratation ou le coefficient de diffusion [37, 38, 5, 39].

Deux microstructures de départ générées pour un même ciment sont spatialement différentes puisque le positionnement des grains, ainsi que la répartition des phases sont aléatoires. L'exploitation des données, d'une manière quantitative, ne peut donc réellement se faire que sur des nombres de pixels pour chaque phase. Cependant, puisque les phénomènes physico-chimiques sont gérés par des processus aléatoires et que la taille du VER a été calibrée, les résultats issus de deux microstructures générées soient relativement proches [31]. De même, le passage à un maillage plus fin, en utilisant des pixels de $0,5\mu m$ de longueur, conduit

au minimum à des cinétiques d'hydratation différentes si les algorithmes d'automates cellulaires ne sont pas réadaptés à la nouvelle discrétisation de l'espace, et par conséquent deux microstructures hydratées avec des résolutions différentes ne sont pas directement comparables.

Actuellement est développé au NIST 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 dont CEMHYD3D. Une version 'de démonstration' est disponible sur internet à l'adresse <http://ciks.cbt.nist.gov/vcctl/> et permet d'effectuer des études sur la pâte de ciment "de son choix" à partir de l'un des ciments disponibles dans la base de données. En 2005, la version 4 du modèle, qui prend en compte des particules anhydres non sphériques, devrait être accessible directement sur le site.

1.2.4.3 IKPM : Integrated Particles Kinetic Model

Ce modèle, développé par P. Navi et C. Pignat [40, 41], part d'une microstructure 3D pixellisée composée initialement de grains sphériques de diamètres et de dispositions aléatoires. Le programme, qui reprend les travaux successifs de J. M. Pommersheim [42], H. M. Jennings [43, 44] et K. Van Breugel [26], 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.

Conformément à l'écriture de J. M. Pommersheim [42], l'hydratation d'une particule sphérique de C_3S , de rayon initial r se déroule de la façon suivante :

- pendant un intervalle de temps dt , la particule de C_3S s'hydrate sur une épaisseur de dr_{in} . Le rayon de la sphère de C_3S anhydre passe donc de r à $r - dr_{in}$,
- le volume V de C_3S ainsi hydraté va alors produire $1,7 * V$ de $C - S - H$ et $0,61 * V$ de CH , conformément aux résultats de F. Young [4].
- le $C - S - H$ formé se compose en deux parties : $1 * V$ sur les $1,7 * V$ va remplacer le volume de C_3S hydraté et forme alors une couche, d'épaisseur dr_{in} et de rayon extérieur r , autour du grain sphérique de C_3S , le $0,7 * V$ restant précipite en formant une couche autour du grain, qui a alors comme rayon extérieur $r + dr_{out}$,
- pendant ce temps les cristaux de CH vont précipiter dans la solution et croître autour de sites de nucléation répartis aléatoirement dans le réseau poreux. Le nombre de sites de nucléation est déterminé par une formule empirique établie par E. J. Garboczi [22].

De même que pour le modèle de Van Breugel, 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 1.18 présente deux coupes d'une même microstructure, anhydre et après deux mois d'hydratation.

La cinétique de réaction, qui pilote l'épaisseur dr_{in} de la couche de ciment s'hydrate pendant un instant dt , est gérée en tenant compte de trois phénomènes :

- nucléation et croissance des hydrates,

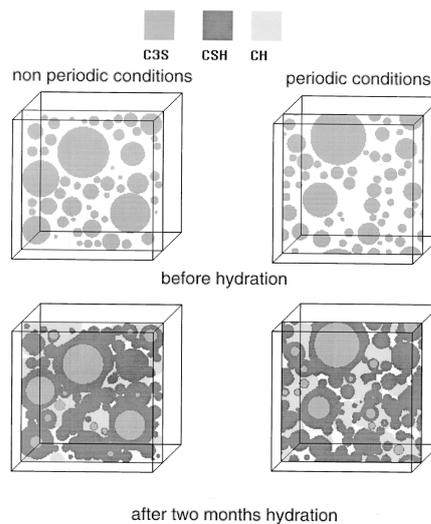


Figure 1.18 – Coupes d'un échantillon anhydre et après deux mois d'hydratation déterminées avec le modèle de Navi et Pignat [41]

- surface de réaction des anhydres,
- diffusion à travers la couche d'hydrates.

La microstructure ainsi générée numériquement donne une représentation pixellisée d'un milieu poreux comportant trois phases solides et une phase poreuse. Celle-ci est donc équivalente à un ensemble de pixels de $1\mu m$ de côté, cette valeur définissant ainsi la taille minimale d'un pore. Cette dimension caractéristique n'est pas très pertinente pour caractériser le réseau poreux d'une pâte de ciment puisque les pores capillaires, au sein desquels le transport de matière et en particulier des ions agressifs s'effectue majoritairement, ont une dimension caractéristique plutôt comprise entre 0, 1 et $40\mu m$. Toutefois, à partir de cette microstructure il est possible de représenter analytiquement le réseau poreux comme une combinaison de cylindres connectés [45, 46, 47]. Chaque cylindre est déterminé par ses extrémités, *centre de pore*, et son diamètre, *cou du pore*, à partir des particules de ciment (figure 1.19). Cette approche peut représenter toute taille de pore et par conséquent d'une manière continue le réseau poreux, afin de quantifier son évolution, notamment sa connectivité, au cours du processus d'hydratation.

1.2.4.4 En résumé sur les modélisations de la microstructure

L'hydratation d'un ciment peut être simulée à l'aide de modèles de microstructure. Les principales approches considèrent des grains anhydres sphériques disposés au hasard au sein d'un volume élémentaire représentatif, qui peut être d'une part discrétisé en 'pixels' comme CEMHYD3D ou IPKM ou d'autre part continu comme HYMOSTRUC. L'évolution de la microstructure est gérée soit en considérant les hydrates comme une couche qui enrobe les grains anhydres, comme HYMOSTRUC ou IPKM, ou comme dans CEMHYD3D en définissant des lois phénoménologiques par *automates cellulaires*, qui permettent de distinguer toutes les

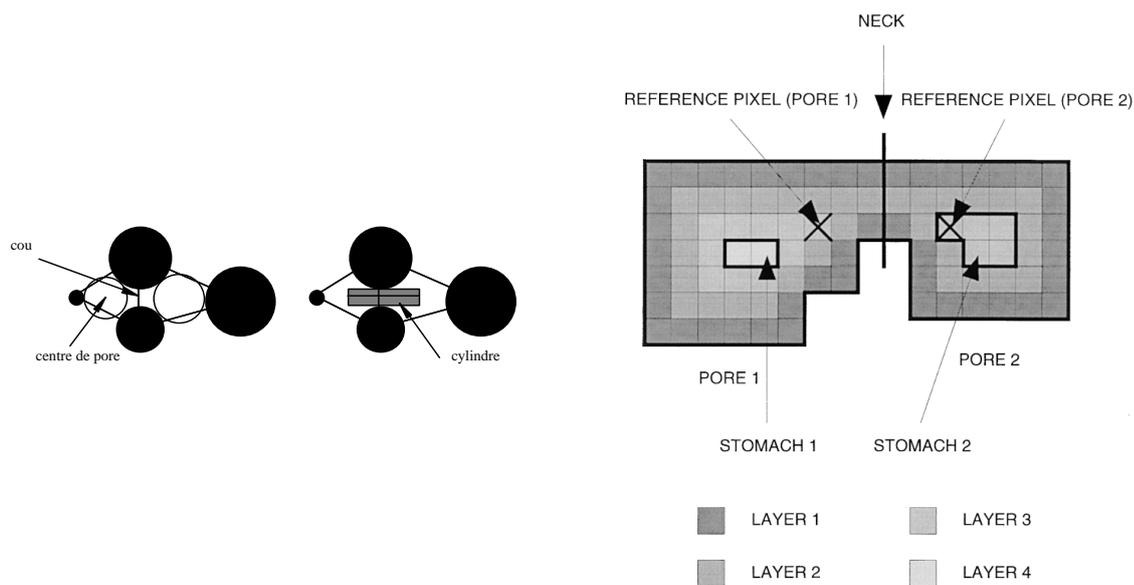


Figure 1.19 – Definition d'un pore [47] et description pixellisée [41]

phases solides. Ces modèles de microstructure sont très utiles dans la caractérisation des matériaux cimentaires et en particulier certaines propriétés mécaniques ou de transport.

1.3 Mécanismes physiques et chimiques intervenant dans les phénomènes de durabilité des matériaux cimentaires

Puisque les matériaux à matrice cimentaire sont poreux, la plupart des phénomènes physiques et chimiques associés à des agressions chimiques externes sur une pâte de ciment s'effectuent par l'intermédiaire de cette porosité. Dans notre étude, ces phénomènes sont :

- d'une part le transport de matière entre le matériau et un environnement externe aqueux, initié par la différence de composition chimique entre la solution poreuse du matériau et l'environnement externe,
- d'autre part les réactions, par dissolutions ou précipitations, pour rétablir un équilibre chimique entre les phases solides au contact avec la solution interstitielle contenue dans la porosité du matériau.

Dans une première étape nous effectuons un inventaire général des phénomènes réactionnels et de transport d'espèce, puis dans une seconde étape nous analysons certaines approches issues de la littérature. Enfin, nous terminons cette partie en précisant l'approche retenue pour la mise en place de notre modélisation.

1.3.1 Phénomènes réactionnels

Pour étudier les phénomènes réactionnels qui peuvent se produire au sein des matériaux à matrice cimentaire, nous proposons en annexe A un petit rappel de thermodynamique des processus irréversibles. Cette étape préliminaire introduit les outils qui nous sont utiles pour traiter les problèmes d'équilibres réactionnels dans un système composé de phases solides et d'une phase aqueuse, tel que l'on peut le rencontrer dans une pâte de ciment.

1.3.1.1 Ecriture du potentiel chimique et activité d'une espèce

L'expression générale du potentiel chimique en fonction des variables thermodynamiques peut être généralisée du cas particulier des gaz parfaits. De la relation de *Gibbs-Duhem* et de l'équation des gaz parfaits, nous déduisons l'expression :

$$\mu_j = \mu_j^0(T) + RT \ln(a_j), \quad (1.5)$$

où a_j est l'activité de l'espèce j . Dans le cas d'un gaz parfait, cette activité est définie comme le rapport entre la pression P du système et la pression P_0 définie aux conditions standards de la thermodynamique.

L'activité d'un solide est égal à 1. L'activité d'un ion est quant à elle définie par le produit $\gamma_j c_j$ où c_j est la concentration de l'espèce j en solution et γ_j est son coefficient d'activité. Dans le cadre de solutions fortement diluées, on approxime γ_j à 1. Au contraire, pour les solutions faiblement diluées comme une solution interstitielle (on parle alors d'électrolyte), la valeur de l'activité de l'espèce j peut être estimée à l'aide de modèles tels que les formules de Davies, Debye-Huckel ou les équations de Pitzer [48], ces dernières introduisant des coefficients d'interaction entre les ions dans l'expression des activités.

La formule de Davies s'écrit :

$$\ln(\gamma_j) = -AZ_j^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right), \quad (1.6)$$

où Z_j est la valence de l'ion j , A une grandeur thermodynamique dépendante de la température, b une constante assimilée à une concentration et comprise entre 0,2 et 0,3, et I la force ionique de la solution. Cette force ionique est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_j Z_j^2 c_j. \quad (1.7)$$

1.3.1.2 Loi d'action de masse

La loi d'action de masse se déduit de l'écriture de l'enthalpie libre du système, que l'on exprime ici pour une seule réaction mettant en jeu k espèces chimiques, à pression et température constantes. On a :

$$dG = \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j. \quad (1.8)$$

La variation dn_j de la quantité d'espèce i peut être exprimée à partir de la variation de l'avancement de la réaction $d\zeta$ et du coefficient stoechiométrique v_j :

$$dn_j = v_j d\zeta. \quad (1.9)$$

L'enthalpie libre du système lors d'une réaction s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_{j=1}^k v_j \mu_j \\ &= \sum_{j=1}^k v_j \mu_j^0 + RT \sum_{j=1}^k v_j \ln(a_j) \\ &= \Delta G^0 + RT \ln\left(\prod_{j=1}^k a_j^{v_j}\right). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Si la réaction atteint un équilibre, l'enthalpie libre du système devient nulle. Nous obtenons donc la relation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (1.11)$$

où K est défini comme la *constante d'équilibre* de la réaction. Définissons aussi Q le produit d'activité $\prod a_j^{v_j}$ des espèces pour la réaction considérée. A l'équilibre, nous avons donc :

$$K = \prod_{j=1}^k a_j^{v_j} = Q. \quad (1.12)$$

1.3.1.3 En résumé sur les notions de thermodynamique

L'état thermodynamique d'un système réactif peut être caractérisé à partir de l'enthalpie libre de ce système. Localement ou à une échelle plus globale, son équilibre thermodynamique se traduit par une évolution nulle de l'enthalpie libre. A cet équilibre et à des conditions thermodynamiques définies (pression et température) est associée à ce système réactif une constante thermodynamique K . Pour un système multiphasique, où plusieurs réactions apparaissent, le système global est en équilibre si tous ses sous-systèmes sont en équilibre, c'est à dire que pour toutes les réactions considérées les produits d'activité sont égaux à leurs constantes d'équilibre respectives.

Lorsqu'un système n'est plus en équilibre thermodynamique, à la suite par exemple d'un échange de matière ou une modification des conditions thermodynamiques, il tend à retrouver un nouvel état d'équilibre. Ce retour à un état d'équilibre conduit à l'apparition de réactions qui peuvent être dans notre cadre d'étude la dissolution, la précipitation ou la complexation.

1.3.1.4 Application à l'équilibre chimique de la portlandite

La chaux hydratée peut représenter en volume une proportion de 20% d'une pâte de ciment hydratée. Son équation bilan s'écrit :



La constante d'équilibre de la portlandite est égale à $K = 10^{-5.2}$ aux conditions thermodynamiques standards, c'est à dire à pression atmosphérique et une température de $20^\circ C$. Si l'on considère l'équilibre de la portlandite, seule, en négligeant la concentration d'autres espèces en solution, et en faisant l'hypothèse que tous les coefficients d'activité sont égaux à 1, nous pouvons calculer les concentrations des espèces en solution à l'équilibre à partir de l'expression de la constante d'équilibre K :

$$\begin{aligned} K = 10^{-5.2} &= a_{Ca^{2+}} * a_{OH^-}^2 \\ &= c_{Ca^{2+}} * c_{OH^-}^2 \\ &= \frac{c_{Ca^{2+}}^3}{4} \\ c_{Ca^{2+}} &= (4 * 10^{-5.2})^{1/3} = 29,3 \text{ mmol.l}^{-1} \\ pH &= 12,16 \end{aligned}$$

La concentration en ions OH^- est déduite de celle des ions Ca^{2+} par respect de la relation d'électroneutralité et en négligeant la concentration en ions H^+ devant celle des autres ions.

La concentration à l'équilibre en ions calcium est proche de 30 mmol.l^{-1} et le pH est très basique, de l'ordre de 12,1. En tenant compte de l'activité des ions en solution, l'équilibre de la portlandite se traduit par une concentration en calcium de l'ordre de 20 mmol.l^{-1} et un pH légèrement plus élevé et proche de 12,5. Ces valeurs sont assez proches des concentrations dans la solution interstitielle, en l'absence d'alcalins.

En présence d'ions alcalins, l'équilibre de la portlandite est décalé. Les ions potassium et sodium n'interviennent pas dans l'équation d'équilibre de la portlandite mais modifient la concentration en ions OH^- , conséquence de l'électroneutralité de la solution. Un calcul rapide et simplifié en approximant les activités ioniques conduit à trouver un pH à l'équilibre supérieur à 13 et une concentration en calcium en solution qui devient proche de 1 mmol.l^{-1} , suivant la concentration en alcalins en présence (de l'ordre de 300 mmol.l^{-1}).

1.3.1.5 Réactions de dissolution et de précipitation

La constante d'équilibre, définie dans des conditions thermodynamiques de pression et température permet de déterminer l'état d'équilibre d'une espèce au contact de la phase aqueuse au sein de laquelle se trouvent les ions qui composent cette espèce solide. Si le produit d'activité des ions est supérieur à la constante d'équilibre, la solution aqueuse est dite *sur-saturée*, ou inversement *sous-saturée*.

Dans le premier cas, les ions en excès dans la solution vont provoquer la *précipitation* de l'espèce solide et dans le second cas la *dissolution* de l'espèce solide pour compenser le manque en ions dans la solution aqueuse. On désigne par *indice de saturation* le rapport entre le produit d'activité d'une espèce solide et sa constante d'équilibre.

Autant la dissolution intervient dès que l'indice de saturation devient inférieur à un, autant la précipitation *peut* ne pas intervenir immédiatement. En effet, la précipitation nécessite une énergie pour faire croître un cristal déjà formé ou pour faire nucléer un germe dans la solution, conséquence de la 'compétition' entre l'enthalpie libre liée à la précipitation de l'espèce et l'enthalpie libre liée à l'interface solide/solution, c'est à dire la surface du germe. Cette énergie s'exprime par :

$$\Delta G|_{germination} = -nkT \ln\left(\frac{Q}{K}\right) + S\gamma, \quad (1.14)$$

où n est le nombre de molécules du germe, k la constante de Boltzmann, Q/K l'indice de sur-saturation, supérieur à 1, S la surface du germe et γ l'énergie d'interface entre le solide et la solution.

Pour un germe sphérique il est possible de définir un rayon critique qui correspond au rayon minimal des germes qui peuvent se former spontanément dans la solution. Ce rayon critique est proportionnel à l'énergie interfaciale et inversement proportionnel au logarithme de l'indice de saturation. Plus la solution est sur-saturée plus le rayon critique est petit et par conséquent plus la fréquence de nucléation augmente puisque la nucléation intervient quand le germe atteint le rayon critique, par collisions successives de molécules.

1.3.1.6 Réactions de complexation

Le calcul précédent de l'équilibre de la portlandite n'est pas rigoureusement exact car il néglige l'influence des activités ioniques. Il est d'autant plus inexact qu'il suppose que Ca^{2+} et OH^- sont les seuls ions présents en solution. Or l'espèce calcium en solution n'existe pas seulement sous la forme Ca^{2+} mais aussi, à des concentrations souvent moindres, sous forme $CaOH^+$ et $Ca(OH)_2^0$.

En effet et d'une manière générale, lorsqu'un ion est en solution, il peut s'assembler et se combiner avec un *ligand*. Dans le cas d'un cation, le ligand peut être par exemple l'ion OH^- . En fonction de la valence de l'ion principal, il existe plusieurs formes complexes de cet ion, issues de la combinaison d'un ou plusieurs ligands. Par exemple, pour l'ion calcium Ca^{2+} , les formes complexes sont les suivantes : $CaOH^+$ et $Ca(OH)_2^0$.

L'équation bilan d'une réaction de complexation d'un cation M peut s'écrire sous la forme :



où k est la valence du cation M , et $k - n$ la valence de l'espèce complexe $M(L)_n$. Naturellement, ces équations-bilan sont associées à une constante d'équilibre. Suivant la composition de la solution, et notamment son pH, la proportion relative des espèces complexes par rapport à l'espèce principale varie. Par

exemple, pour l'aluminium, l'ion Al^{3+} est prédominant en milieu très acide, alors que c'est l'ion $Al(OH)_4^-$ qui prédomine en milieu basique (figure 1.20).

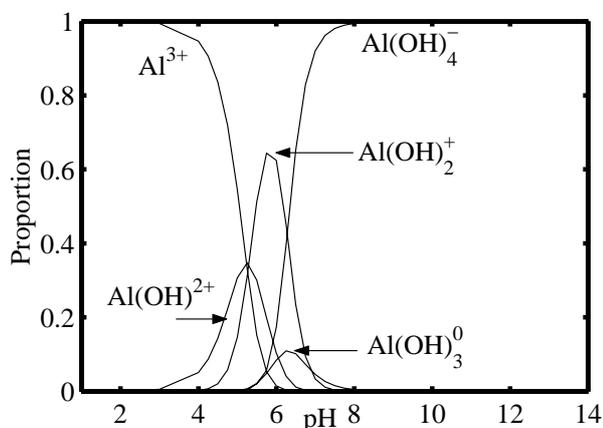


Figure 1.20 – Distribution des formes complexes des ions aluminium en solution, en fonction du pH, calculé avec PHREEQC

1.3.1.7 La détermination des équilibres chimiques à l'aide de calculs de spéciation

Dès lors que la constante d'équilibre est connue, le calcul à partir de l'équation bilan d'un équilibre entre une seule phase solide et ses ions associés ne pose pas de problèmes particuliers. Cependant, étant données les non-linéarités du problème, liées d'une part à l'équation d'équilibre et d'autre part à l'expression des coefficients d'activité qui interviennent dans cette équation d'équilibre, le calcul "à la main" d'un équilibre en présence de plusieurs phases solides distinctes devient un exercice délicat qui peut recourir à des itérations successives⁴. Dès les années 70 et encore plus maintenant se sont développés des codes qui permettent d'automatiser ces calculs plus ou moins complexes et surtout répétitifs. Ces codes de calcul sont largement utilisés dans les modèles de transport réactif, notamment dans le domaine de la géochimie. Les plus connus sont PHREEQE, PHRQPITZ (qui est une version de PHREEQE utilisant les équations de Pitzer pour le calcul des activités), PHREEQC [49], mais aussi CHESS⁵, développé par l'école des Mines de Paris.

La plupart de ces modèles fonctionnent de la manière suivante : un fichier *input* regroupe les données nécessaires au calcul envisagé. Il définit les conditions réactionnelles (conditions thermodynamiques, température, quantités initiales), le type de calcul (dosage, spéciation, réaction entre deux solutions,...), les espèces principales en présence et le type de résultat désiré. A partir d'une *base de données thermodynamiques*, le modèle est capable de retrouver les informations nécessaires (valence d'un ion, enthalpie de formation, constante d'équilibre d'une

⁴moyennant l'utilisation de quelques cachets d'aspirine

⁵Des informations sur ce modèle sont disponibles sur le site <http://chess.ensmp.fr/fr/doc.html>

1. Revue de la bibliographie

réaction, . . .) pour poser son système non linéaire d'équations d'équilibre. Un *algorithme itératif* évalue les quantités de matière de chaque espèce à l'équilibre. Un fichier *output* est alors créé, résumant les résultats demandés et les éventuels calculs intermédiaires. A cette base est souvent greffée une interface graphique qui simplifie l'utilisation du modèle en effectuant notamment l'écriture des fichiers input.

Cette interface de type *fichier input - calcul - fichier output* permet une intégration dans d'autres modèles et donc une utilisation efficace pour des calculs réactionnels pouvant être effectués dans le cadre, par exemple, d'un modèle de transport réactif comme PHRQKIN [50], CRACKER [51], PASSIPHIC [52], SIMPSEC [3] ou enfin HYTEC⁶ de l'école des Mines de Paris. Un des avantages liés à cette stratégie de calcul, en plus de la base de données thermodynamiques, est la "confiance" que l'on peut accorder aux calculs effectués par de tels codes, largement éprouvés, testés et validés dans de nombreux cas différents.

A l'aide de ces codes, nous effectuons très facilement un calcul précis de l'équilibre de la portlandite, en tenant compte de l'activité ionique et des formes complexes des ions en solution. Le tableau 1.3 présente des résultats de calcul effectués avec le code PHREEQC.

Tableau 1.3 – Extrait du fichier résultat d'un calcul d'équilibre de la portlandite avec le code géochimique PHREEQC, pour un litre de solution

<i>pH</i>	12,465	Charge balance Adjusted to redox equilibrium
<i>pe</i>	5,294	
Activity of water	0,999	
Ionic strength	$5,191.10^{-2}$	
Electrical balance (eq)	$7,633.10^{-16}$	
Percent error, $100 * \frac{Cat- An }{Cat+ An }$	0,00	
Iterations	18	
Espèce en solution	Moles [mol]	Activité[mol.l⁻¹]
<i>OH⁻</i>	$3,607.10^{-2}$	$2,919.10^{-2}$
<i>H⁺</i>	$4,020.10^{-13}$	$3,427.10^{-13}$
<i>H₂O</i>	5,551	0,999
<i>Ca</i>	$2,023.10^{-2}$	$7,423.10^{-3}$
<i>Ca²⁺</i>	$1,584.10^{-2}$	
<i>CaOH⁺</i>	$4,384.10^{-3}$	
Phase solide	Quantité initiale [mol]	Quantité finale [mol]
Portlandite	1,000	0,9798

La première partie de ce tableau résume des résultats préliminaires de calcul, et en particulier le nombre d'itérations effectuées, le pourcentage d'incertitude ainsi que le bilan des charges électriques. La force ionique de la solution calculée est proche de 5.10^{-2} , soit à la limite du domaine de précision du calcul des activités ioniques. Toutes ces valeurs nous indiquent que le calcul, effectué avec le modèle de Debye-Hückel, semble correct. Comme indiqué dans le tableau 1.3, le

⁶Des informations sur ce modèle sont disponibles sur le site <http://hytec.ensmp.fr/index.html>

pH est déterminé à la suite de l'équilibre des charges électriques. Il est possible d'imposer un pH , auquel cas l'électroneutralité de la solution risquerait de n'être plus respectée.

La concentration totale de calcium en solution est égale à $20,2 \text{ mmol.l}^{-1}$. Cette espèce se décompose, dans ce cas, pour les trois-quarts sous la forme d'ions Ca^{2+} et pour le reste sous forme d'ions CaOH^+ . Autrement dit, si nous n'avions pas pris en compte la forme complexe CaOH^+ ainsi que les activités ioniques nous aurions fait une erreur de 50% dans l'évaluation de la concentration en ions Ca^{2+} lors de l'équilibre avec la portlandite, ce qui est loin d'être négligeable...

Enfin, le code géochimique donne directement la quantité de portlandite qui a évolué. Les conditions initiales imposées pour déterminer l'équilibre considéreraient que nous mettions en contact une mole de portlandite dans un litre d'eau pure. Ainsi, l'équilibre chimique calculé se traduit par la dissolution d'environ 0,02 mole de portlandite. Pour caractériser l'évolution des quantités d'espèces solides lors du calcul réactif, il suffit alors d'insérer dans le fichier 'input' la composition initiale de la solution interstitielle ainsi que les quantités de matière de chaque espèce solide ; le code géochimique détermine alors un nouvel état d'équilibre chimique ainsi que les évolutions de quantité de matière solide, qu'il suffit alors de reporter dans notre modèle.

1.3.1.8 En résumé sur les phénomènes réactifs

Un système réactionnel, composé d'une ou plusieurs phases solides et d'une phase aqueuse, *tend à toujours être localement et globalement en équilibre thermodynamique*. Cet équilibre, à conditions de pression et de température définies, se caractérise pour toutes les phases solides par des *lois d'action de masse* qui définissent des relations non-linéaires entre les ions qui composent les phases solides. Le passage d'un état quelconque du système à un état d'équilibre se traduit par des *dissolutions* ou des *précipitations* de phases solides lorsque respectivement la solution aqueuse est *sous-saturée* ou *sur-saturée* vis-à-vis de cette phase solide. Dans un système composé de plusieurs phases solides, la dissolution d'une espèce et la précipitation d'une autre peuvent apparaître simultanément. Les calculs de spéciation permettent de déterminer un état d'équilibre d'un système réactif, connaissant son état initial.

1.3.2 Les différentes formes de transport dans un milieu poreux

L'objectif de cette partie est de présenter de manière générale les différents modes de transport de fluides ou d'ions en solution au sein d'un matériau poreux composé d'une matrice solide et de sa porosité dans laquelle cohabitent une phase liquide et une phase gazeuse. Dans cette partie, nous ne considérons pour l'instant que le transport dans un milieu non-réactif. En effet, les éventuelles dissolutions, précipitations ou absorptions à la surface modifient les expressions des lois de transport en ajoutant des termes source ou puits. Nous traiterons par la suite le passage au transport réactif, lorsque nous aurons formulé les spécificités des milieux cimentaires.

1.3.2.1 Transport par perméation

L'application d'un gradient de pression à un fluide dans un matériau poreux inerte induit un déplacement de ce fluide au sein des pores. Ce phénomène de transport a été mis en évidence par H. Darcy (1803-1858), qui a énoncé la fameuse loi, mettant en relation le flux du fluide au gradient de la charge hydraulique, dans le cadre d'un écoulement unidirectionnel dans un milieu poreux isotrope. Son expression, étendue au cas tridimensionnel, donne :

$$\vec{J} = -K \overrightarrow{\text{grad}}(H), \quad (1.16)$$

où \vec{J} est le flux du fluide [$m.s^{-1}$], K le coefficient de perméabilité isotrope du matériau poreux [$m.s^{-1}$], et H la charge hydraulique [m].

Si l'on applique la conservation de la masse, dans un volume élémentaire du matériau poreux, le flux sortant est égal au flux entrant, ce qui se traduit par la relation suivante :

$$\text{div}(\rho \vec{J}) = 0. \quad (1.17)$$

Dans le cas d'un fluide *incompressible*, le développement de l'équation 1.17 donne l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = 0. \quad (1.18)$$

La résolution numérique de cette équation différentielle permet de déterminer l'allure du réseau d'écoulement dans le matériau poreux.

1.3.2.2 Transport par advection

Si l'on s'intéresse maintenant au transport des ions contenus dans ce fluide en mouvement, au sein du milieu poreux, le flux de matière peut s'écrire alors par :

$$\vec{J} = c \vec{v}, \quad (1.19)$$

où \vec{v} est le vecteur vitesse du fluide. Si le mouvement du fluide est dû à des phénomènes de perméation, la vitesse du fluide s'exprime à partir du gradient de la pression, ce qui conduit à l'expression suivante [53] :

$$\vec{J} = -c * K \overrightarrow{\text{grad}}(H). \quad (1.20)$$

Ce mode de transport est dit *transport par advection*, ou aussi désigné par *transport par dispersion*.

Dans un repère cartésien, nous pouvons écrire, à partir de la relation de conservation de la matière, et si le champ de vitesses est constant,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(c \vec{v}) = v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (1.21)$$

1.3.2.3 Transport par diffusion

Par analogie avec le transport par perméation, le transport par diffusion d'une espèce est lié au gradient de sa concentration. Dans 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 :

$$\vec{J} = -D\overrightarrow{\text{grad}}(c), \quad (1.22)$$

où c est la concentration de l'espèce considérée et D le coefficient de diffusion de l'ion en solution.

Ecrivons la relation de conservation de la matière dans un volume élémentaire. La variation de la concentration entre deux instants est égale à la quantité de matière échangée par diffusion. En notation différentielle, ceci se traduit par :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(\vec{J}) = \text{div}(D\overrightarrow{\text{grad}}(c)). \quad (1.23)$$

Le coefficient de diffusion D de l'ion en solution est une grandeur qui inclut des paramètres liés notamment à la mobilité de l'ion et donc à son diamètre et à la force ionique de la solution. Si l'on considère que le volume élémentaire représentatif est cette fois le milieu poreux, d'autres paramètres tels que la tortuosité ou la connectivité du réseau poreux influent alors sur le mouvement de l'ion au sein du milieu poreux.

1.3.2.4 Transport par interactions électrostatiques

Le transport par interactions électrostatiques a pour origine l'influence de la charge des ions autour d'un ion donné. Il inclut aussi le transport d'un ion sous l'influence d'un gradient électrique. C'est enfin l'expression généralisée du transport par diffusion.

Le développement unidirectionnel (annexe B) du potentiel électrochimique permet d'établir la relation de *Nernst-Planck* :

$$J_i = -D\frac{\partial c}{\partial x}\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right) - cD\frac{zF}{RT}\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad (1.24)$$

avec F la constante de Faraday, R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, γ le coefficient d'activité de l'ion en solution, c sa concentration, z sa valence et Ψ le potentiel électrique.

Le potentiel Ψ tient compte à la fois du potentiel électrique externe, celui pouvant être dû par exemple à un essai de migration accélérée [54], mais aussi du potentiel interne, désigné par contre-potentiel électrique, qui traduit l'influence des interactions dues aux charges des ions. Le développement du potentiel Ψ permet de découpler ces deux composantes. Une analyse détaillée de ces phénomènes peut être trouvée dans [55, 56, 54, 57].

1.3.2.5 En résumé sur les phénomènes de transport

Au sein d'un milieu poreux, les espèces pouvant se déplacer sont le fluide au sein de la porosité et les ions au sein du fluide. Les principaux mouvements des ions dans la solution interstitielle sont essentiellement diffusifs ou régis par des potentiels électriques externes. Lorsque le fluide est en mouvement, les ions aussi se déplacent, par advection. La solution interstitielle dans la porosité peut se déplacer à la suite de gradients de pression ou lors de cycles de séchage/mouillage. Etant donnée la très faible perméabilité des pâtes de ciment, et *en conditions saturées*, nous pouvons considérer que la solution interstitielle est pratiquement immobile dans le réseau poreux de la pâte cimentaire et que, par conséquent, *son très faible mouvement ne perturbe pas les flux ioniques, principalement provoqués par des gradients de concentration*, ou des potentiels électriques externes.

1.3.3 Analyse de l'existant

Dans cette partie nous présentons les principales approches existantes dans la littérature modélisant les évolutions d'un matériau cimentaire soumis à une agression chimique externe. Certaines d'entre-elles ont été développées spécifiquement pour un environnement donné et d'autres peuvent aborder différents environnements agressifs.

1.3.3.1 Modèle de F. Adenot

La modélisation développée par F. Adenot [58] traite du comportement de pâtes de ciment soumises à une lixiviation à l'eau pure. La lixiviation correspond à une dissolution progressive des hydrates provoquée par le départ des ions contenus dans la solution interstitielle vers la solution externe agressive, qui est de l'eau pure. Deux phénomènes physico-chimiques interviennent durant cette agression chimique : dissolution d'espèces solides et transport d'ions au sein de la porosité.

Des essais expérimentaux ont montré l'existence d'une zonation des hydrates au sein d'échantillons de pâte de ciment lixiviés. Le modèle développé repose sur l'existence de tels fronts et gère le déplacement de ces fronts, délimitant des zones de composition en espèces solides constante, à l'aide d'une cinétique diffusionnelle. La figure 1.21 illustre le découpage en p zones distinctes séparées par $p + 1$ frontières.

Les équations constitutives ont été développées en supposant que *les conditions aux limites sont constantes*, que *le problème est unidirectionnel* et qu'il subsiste toujours dans le solide *une zone saine*. Ces hypothèses conduisent à aborder, pour une espèce en solution, le problème comme étant semi-infini, ce qui permet de réécrire l'équation de transport par diffusion à l'aide de la transformation de Boltzmann, en posant le changement de variable $\eta = x/2\sqrt{t}$:

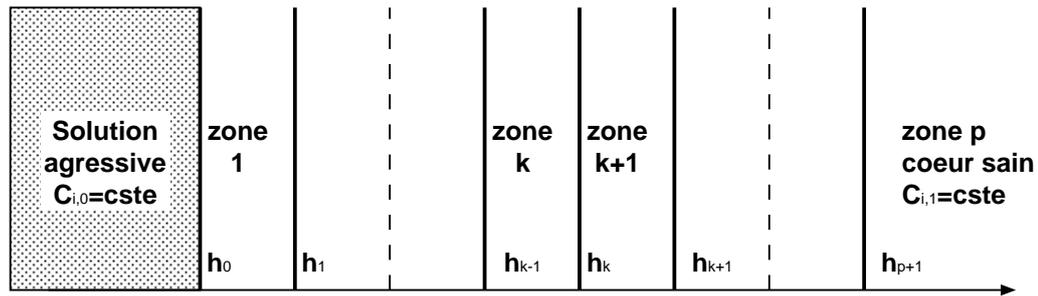


Figure 1.21 – Représentation schématique d'une pâte de ciment lixiviée d'après F. Adenot [58]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1.25)$$

$$-2\eta \frac{\partial c}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \eta} \right). \quad (1.26)$$

Cette dernière équation a une solution semi-analytique qui s'exprime avec la fonction *erreur*. Cette transformation n'est valable que si le coefficient de diffusion n'est fonction ni de la variable d'espace x , ni de la variable temps t .

L'expression de l'équation de transport par diffusion est modifiée si l'on tient compte des réactions impliquant l'espèce diffuseuse i considérée. D'une manière générale, cette nouvelle équation s'exprime par :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{1}{\phi} \frac{\partial S_i}{\partial t}, \quad (1.27)$$

$$(1.28)$$

où S_i est la concentration de l'espèce i dans le milieu solide et ϕ la porosité totale dans le matériau. Pour faciliter la résolution numérique l'hypothèse de l'équilibre local a été formulée et conduit à considérer l'existence de fronts de dissolution, conséquence de la dissolution instantanée de phases pour compenser le départ des ions et retourner à un équilibre chimique entre phases solides et solution interstitielle. Cette présence de fronts de dissolution et ou de précipitation induit la présence de zones de composition de phases solides constantes.

La phénoménologie de lixiviation est gérée par pas de temps en résolvant dans chaque zone et à chaque frontière respectivement les équations suivantes :

1. au niveau de chaque zone k :
 - les équations de bilan de matière en phase solide pour les espèces considérées,
 - les équations de bilan de matière en solution pour les espèces considérées,
 - les équations d'équilibre chimique pour les phases présentes.
2. à la frontière entre les zones k et $k + 1$:
 - les bilans de matière à la frontière,

1. Revue de la bibliographie

- les bilans de matière en solution dans la zone k ,
- les bilans de matière en solution dans la zone $k + 1$,
- les bilans de matière en phase solide dans la zone k ,
- les bilans de matière en phase solide dans la zone $k + 1$,
- les équations d'équilibre pour les phases présentes dans la zone k ,
- les équations d'équilibre pour les phases présentes dans la zone $k + 1$.

Dans la version initiale du modèle, DIFFUZON, les espèces utilisées dans la modélisation sont le calcium, la silice, le soufre et l'aluminium. Les phases solides composant le système réactif à l'état initial sont les $C - S - H$, la portlandite, l'ettringite et le monosulfoaluminate. Cette modélisation considère par conséquent une pâte de ciment totalement hydratée. La valeur de la porosité, qui intervient dans l'évaluation du coefficient de diffusion apparent de la pâte de ciment, est déterminée à partir d'un bilan volumique des hydrates présents à un instant donné. Toutes les phases solides sont supposées se dissoudre ou précipiter. Dans ce dernier cas, la précipitation d'une espèce qui n'est pas présente à l'état initial conduit à ajouter une zone supplémentaire.

L'extension du modèle au cas tridimensionnel a conduit à développer une modélisation simplifiée, `Diffu_Ca`, dans laquelle la dégradation due à la lixiviation est pilotée par la seule espèce calcium en solution.

Dans ces deux modèles une des hypothèses sous-jacentes est le comportement des phases solides qui ont une dissolution congruente. Différentes études expérimentales ont montré que ce n'est pas totalement le cas puisque les $C - S - H$ se *décalcifient*, ce qui se traduit par une évolution de leur stœchiométrie qui passe en particulier d'un C/S de 1,65 à 1,1 avant de se dissoudre. En fonction de la composition de la solution aqueuse et avec l'hypothèse que les $C - S - H$ constituent une solution solide dans la gamme de C/S compris entre 1 et 1,65, F. Adenot propose les relations suivantes :

$$\log(a_{Ca^{2+}} * a_{OH^-}^2) = A' + \frac{B'}{C/S - 1}, \quad (1.29)$$

$$\log(a_{Ca^{2+}} * a_{H_2SiO_4^{-2}}) = B' * \log(C/S - 1) + C', \quad (1.30)$$

où A' , B' et C' sont des constantes d'intégration qui peuvent être déduites de résultats expérimentaux. Avec la formulation de Fuji et Kondo [59], les équations précédentes permettent de proposer une relation expérimentale du produit de solubilité des $C - S - H$ en fonction du rapport C/S :

$$pK_{C-S-H} = 5,84 * C/S - 2,02. \quad (1.31)$$

Dans la modélisation numérique DIFFUZON, F. Adenot a choisi de définir différents $C - S - H$ avec des stœchiométries allant de $C/S = 0,80$ jusqu'à $C/S = 1,65$. Les constantes d'équilibres respectives sont choisies en respect de la relation 1.31. Dans la modélisation `Diffu_Ca`, la stœchiométrie des $C - S - H$ est interpolée linéairement à partir de la concentration en ions calcium en solution.

Pour résumer, les modèles développés par F. Adenot sont basés sur le couplage des phénomènes de transport par diffusion et les réactions de dissolution

et de précipitation, pour représenter, initialement en unidirectionnel les dégradations dues à la lixiviation d'une pâte de ciment à l'eau pure. `Diffu_Ca` a été par la suite appliqué à la modélisation de la lixiviation d'un mortier [53].

1.3.3.2 Le modèle de B. Gérard

Dans le but d'étudier l'influence de la lixiviation des matériaux cimentaires sur leur comportement mécanique, B. Gérard [60] a développé une modélisation simplifiée de la lixiviation en considérant uniquement la décalcification des pâtes de ciment. Ce phénomène est décrit par une unique équation d'évolution, exprimée en trois dimensions :

$$\frac{\partial S_{Ca^{2+}}}{\partial C_{Ca^{2+}}} \frac{\partial C_{Ca^{2+}}}{\partial t} = \text{div}(D(Ca^{2+}) * \overrightarrow{\text{grad}}(Ca^{2+})), \quad (1.32)$$

où $S_{Ca^{2+}}$ et $C_{Ca^{2+}}$ sont respectivement les concentrations dans la phase solide et en solution de l'espèce calcium. Le terme $\partial S_{Ca^{2+}}/\partial C_{Ca^{2+}}$ correspond à la dérivée de la quantité de calcium solide par rapport au calcium en solution et est directement déduit de la courbe 1.22 mettant en relation le rapport C/S de la pâte de ciment en fonction du calcium en solution puisque la quantité de silice dans le matériau lixivié n'évolue pas trop [58, 61, 5, 18].

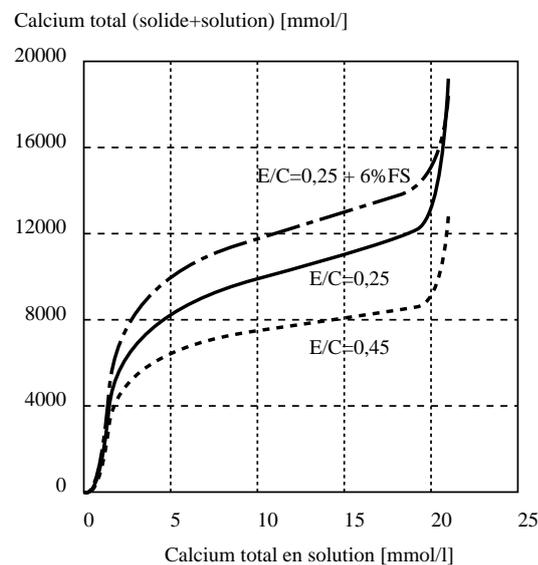


Figure 1.22 – Courbes de variation du calcium total dans différentes pâtes de ciment en fonction de la quantité de calcium en solution, d'après B. Gérard [60].

Le coefficient de diffusion apparent $D(Ca^{2+})$ est exprimé en fonction d'une loi en puissance de la porosité (équation 1.33 et figure 1.23). L'évaluation de la porosité au cours de la lixiviation se fait, à partir de la porosité initiale et des volumes libérés par la dissolution progressive des hydrates, en fonction du rapport C/S

(figure 1.24) et donc de la concentration en ions calcium en solution (figure 1.24).

$$D = D_0 \left(\frac{D_s}{D_0} \right)^{\frac{\beta V_{por}^d + \alpha (V_a^d)}{V_{por}^i + V_a^i}}, \quad (1.33)$$

$$\alpha = (1 - \beta) \frac{V_{por}^i}{V_a^i} + 1, \quad (1.34)$$

$$0 < \beta < \frac{V_a^i + V_{por}^i}{V_{por}^i}, \quad (1.35)$$

où D_o et D_s correspondent aux valeurs des coefficients de diffusion apparent pour les matériaux respectivement intact et totalement décalcifiés, V_{por}^i et V_a^i les fractions volumiques de la portlandite et des autres hydrates et β un paramètre qui permet qualitativement de caler l'effet de la dissolution de la portlandite sur l'évolution de la valeur du coefficient de diffusion apparent en fonction du matériau étudié.

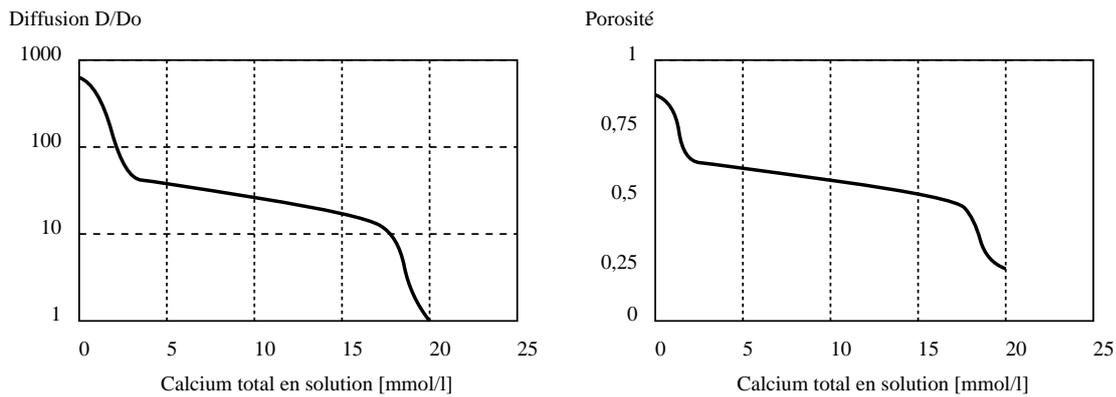


Figure 1.23 – Relations d'évolution du rapport coefficient de diffusion apparent D sur le coefficient de diffusion pour un matériau totalement dégradé D_0 et de la porosité totale en fonction du calcium en solution, d'après B. Gérard [60]

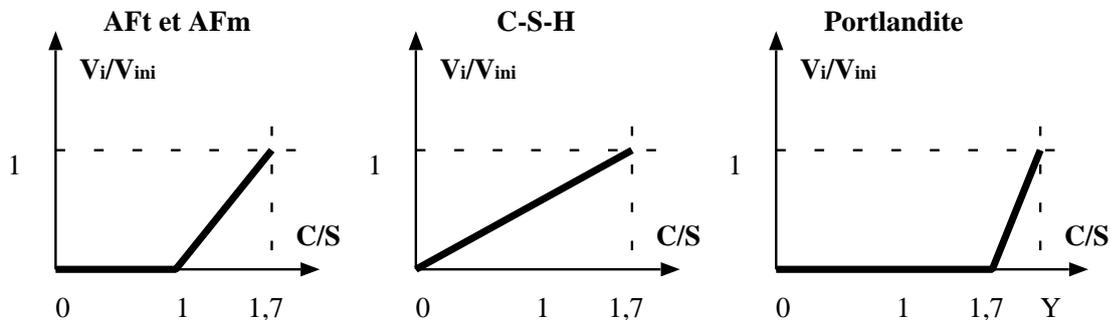


Figure 1.24 – Hypothèse de variation des volumes dissous d'hydrates en fonction du rapport C/S de la pâte de ciment, d'après B. Gérard [60]. Y dépend de la formulation de la pâte de ciment

Cette approche a été implantée dans un code aux éléments-finis. La loi de comportement du matériau cimentaire au cours de la lixiviation est élastique endommageable, dans laquelle sont couplées une loi d'endommagement mécanique d'après la loi de Mazars [62] et une loi de vieillissement. Cette dernière est fonction de l'évolution de la porosité, et donc reliée à la concentration des ions calcium dans la solution. La rétroaction de la mécanique sur le comportement physico-chimique agit à la fois sur l'évaluation du coefficient de diffusion apparent et sur la perméabilité du matériau, lors de la fissuration.

1.3.3.3 STADIUM

STADIUM est un modèle de transport réactif développé par J. Marchand et E. Samson [63, 64]. Ce modèle étudie dans les pâtes de ciment les effets du transport d'ions en milieu insaturé ainsi que les réactions de dissolution et de précipitation qui peuvent intervenir, suite à ce transport. La loi de transport considérée, développée initialement pour des phénomènes unidirectionnels, prend en compte les interactions électrostatiques des ions en solution et les mouvement hydriques grâce à un terme advectif, couplé à la relation de conservation de l'eau. Ainsi, pour un ion i considéré, la loi de transport s'écrit :

$$-\frac{\partial}{\partial x}(\theta D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \theta \frac{D_i z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \theta D_i C_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x} - C_i V_x) + \frac{\partial(1-\phi)C_{is}}{\partial t} + \frac{\partial \phi C_i}{\partial t} = 0. \quad (1.36)$$

Dans cette expression ϕ représente la porosité, θ la teneur en eau dans le matériau, C_{is} la concentration de l'espèce i dans le solide et C_i sa concentration dans la solution interstitielle. Nous y retrouvons le terme diffusif $\theta D_i (\partial C_i / \partial x)$, le terme advectif $-C_i V_x$, le terme lié aux interactions électrostatiques $\theta (D_i z_i F / RT) * C_i (\partial \Psi / \partial x)$ ainsi que le terme lié aux activités ioniques $\theta D_i C_i (\partial \ln(\gamma_i) / \partial x)$.

A cette équation, exprimée pour toutes les espèces en mouvement, est ajoutée l'équation de Poisson, qui permet d'évaluer le potentiel électrique Ψ à partir des concentrations et des valences de chaque ion :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\theta \tau \frac{\partial \Psi}{\partial x}) + \theta \frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^N z_i C_i. \quad (1.37)$$

La vitesse du fluide V_x peut s'exprimer, dans le cas de phénomènes de séchage-mouillage, à partir du gradient de la teneur en eau dans le matériau :

$$V_x = -D_w \frac{\partial \theta}{\partial x}. \quad (1.38)$$

Enfin, la loi de conservation de l'eau doit être exprimée, ce qui implique :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}(D_w \frac{\partial \theta}{\partial x}) = 0. \quad (1.39)$$

La résolution numérique de ce modèle comporte deux étapes. Dans un premier temps les équations relatives au transport des ions en solution 1.36, 1.37 et

1.39 sont résolues par éléments-finis [65], ce qui permet de déterminer, par pas de temps, les profils dans le matériau de concentration des ions en solution ou de la teneur en eau. Ces nouveaux profils conduisent à un déséquilibre chimique qui doit être contrebalancé par des dissolutions ou des précipitations de solides, déterminés à partir des produits d'activité pour chaque solide considéré ainsi que du modèle d'évaluation des activités ioniques de Davies modifié [66] dans le cadre de grandes forces ioniques.

1.3.3.4 L'approche géochimique

De nombreux travaux dans le domaine de la géologie et en particulier des roches s'intéressent à l'étude des interactions entre ces minéraux et de l'eau qui peut traverser ces roches, notamment par des réseaux de fissures. Ces travaux ont conduit au développement de modélisations reproduisant ces transports de masse ainsi que les processus d'altération de l'eau sur les roches. La plupart des modélisations consistent en un couplage d'un modèle de transport multi-espèces avec un modèle reproduisant les interactions roche/eau. Les approches développées se distinguent par les phénomènes de transport pris en compte (diffusion, convection, milieu insaturé...) et par les méthodes de résolution (couplage avec un code géochimique, résolution aux éléments-finis, différences finies, schémas d'intégration, maillage adaptatif...). Une revue en détail des différents modèles de transport réactifs et de leurs spécificités peut être trouvée dans [3].

1.3.4 En conclusion : approche retenue

Les principales approches de modélisation des agressions chimiques externes dans le cadre des matériaux cimentaires ont été développées pour un environnement ou un matériau spécifique et invariant dans le temps. Elles ne sont donc pas directement applicables soit à des environnements différents (eau minéralisée au lieu de l'eau pure par exemple) ou à des matériaux différents (en terme de composition chimique ou de rapport E/C par exemple). Il nous semble donc nécessaire de développer une modélisation basée sur une écriture la plus générale possible des phénomènes de transport et de réaction, ce qui permettrait d'aborder directement tout type d'environnement externe chimiquement défini.

Les spécificités des matériaux cimentaires et des pâtes de ciment en particulier conduisent à considérer comme phénomène de transport prépondérant la diffusion des ions dans la solution interstitielle lorsque le matériau est totalement saturé.

De manière similaire aux modèles géochimiques, nous choisissons donc de développer une modélisation basée sur le *transport diffusif multi-espèces*, pour l'instant en *milieu saturé*, couplé à un code de spéciation dans lequel la base de données *thermodynamiques* a été complétée pour les matériaux cimentaires afin de déterminer les états d'équilibres chimiques. En particulier, la résolution des équations de transport doit permettre d'aborder des *conditions aux limites variables*.

1.4 En résumé...

*L'étude que nous proposons d'effectuer, pour modéliser l'influence d'une perturbation chimique sur l'évolution de la microstructure d'une pâte de ciment, doit reposer sur un modèle de microstructure existant. Les modèles HYMOSTRUC et IPKM modélisent l'hydratation d'une particule comportant une seule espèce anhydre, et sont particulièrement adaptés à la caractérisation de l'évolution des propriétés du réseau poreux ou mécaniques au cours de l'hydratation. Le modèle CEMHYD3D **prend en compte toutes les phases du ciment**, et génère des microstructures très représentatives des matériaux réels, malgré la description pixellisée. Ces caractéristiques nous conduisent à choisir l'**approche du NIST** comme représentation de la microstructure d'une pâte de ciment.*

*Cette représentation microstructurale permet aussi d'avoir accès au réseau poreux de la pâte de ciment. Lors d'échanges ioniques avec l'extérieur le transport diffusif des ions de la solution interstitielle induit des dissolutions ou des précipitations d'espèces solides, quantifiables aisément grâce aux calculs de spéciation. **Le couplage d'un modèle de transport multi-espèces et de spéciation quantifie ainsi l'évolution temporelle et spatiale de pâtes de ciment** générées 'virtuellement' par le modèle CEMHYD3D pour tout environnement externe aqueux de composition chimique donnée.*

Chapitre 2

Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment

2.1 Introduction

Les agressions chimiques que peuvent rencontrer les matériaux à matrice cimentaires sont très variées. De par sa porosité et la composition chimique de la solution interstitielle, des échanges de matière peuvent se produire et être à l'origine d'une évolution de la composition solide de la pâte de ciment. Ces phénomènes de transport et de réaction s'effectuent à l'échelle de la microstructure de la pâte de ciment. L'objectif de l'étude est de mettre en place une modélisation qui soit capable de reproduire l'évolution de la microstructure d'une pâte de ciment Portland lors d'échanges ioniques avec un environnement extérieur chimiquement agressif. Plusieurs points sont à mettre en valeur dans cette modélisation : premièrement, le choix de la représentation de la microstructure, et en particulier de la caractérisation du milieu poreux, deuxièmement, le choix de représentation des phénomènes physico-chimiques associés aux agressions chimiques que l'on doit modéliser, et enfin le couplage de ces phénomènes à l'échelle de la microstructure.

Deux parties sont abordées dans ce chapitre. Tout d'abord, en prolongement du chapitre précédent, nous définissons les hypothèses et le cadre du travail après avoir énoncé les caractéristiques liées aux matériaux à matrice cimentaire. Ensuite, nous présentons la description et la mise en équation de notre approche de modélisation.

2.2 Analyse du couplage transport/réaction dans un milieu cimentaire

Dans cette partie, nous nous attachons à revenir sur les phénomènes physiques et chimiques précédemment cités pour étudier l'effet de leur couplage dans un milieu à matrice cimentaire.

2.2.1 Approximation de l'équilibre local

L'approximation de l'équilibre local peut être formulée quand les vitesses de dissolution et de précipitation des espèces solides sont infiniment plus rapides que les vitesses de transport d'espèces en solution. D'après M. Buil cette hypothèse est applicable aux matériaux cimentaires [67]. Cette approximation conduit à considérer que le système thermodynamique pâte de ciment/solution interstitielle suit constamment une succession d'états d'équilibres infinitésimaux. En particulier, lors d'une perturbation imposée par un flux diffusif d'espèces en solution, un nouvel équilibre thermodynamique se met immédiatement en place par apport ou consommation d'espèces en solution à la suite de réactions de dissolution, précipitation ou complexation. En conséquence, cette hypothèse conduit à ne pas avoir à prendre en compte les effets cinétiques des réactions chimiques ; l'équilibre chimique est alors déterminé à l'aide d'équations de loi d'action de masse, algébriques, au lieu d'être déterminé à partir des équations différentielles qui régissent les processus cinétiques. Le gain du point de vue résolution numérique est par conséquent très intéressant.

2.2.2 Caractéristiques liées aux matériaux cimentaires

- Le réseau poreux d'une pâte de ciment peut être décomposé en deux parties :
- le réseau des pores capillaires dont la taille a pour ordre de grandeur le micromètre et qui ont pour principale origine la porosité imposée par l'eau en excès lors de la formulation de la pâte de ciment,
 - le réseau des pores d'hydrates, au sein de l'interfeuillet des $C - S - H$, dont la taille est de quelques nanomètres.

Les pores d'hydrates ont une dimension suffisamment faible pour que les effets surfaciques soient prépondérants devant les phénomènes de transport : l'eau contenue dans les *pores interfeuillets* est *chimiquement liée* dans les $C - S - H$. De plus, l'eau est aussi adsorbée à la surface des lamelles, comme l'illustre la figure 1.12. De ce fait, à cause de leur taille, les *pores capillaires* sont principalement responsables des échanges ioniques entre le matériau et l'environnement extérieur. C. Porteneuve a par exemple montré qu'au sein de ces pores connectés la loi de Fick, qui exprime la diffusion d'espèces, pouvait s'appliquer [14].

Lorsque le milieu est saturé, le mouvement de l'eau par perméation est extrêmement faible en regard de la perméabilité des bétons, et par conséquent cet effet sur le transport des espèces en solution peut être aisément considéré comme négligeable devant les phénomènes diffusifs. En milieu insaturé, il convient par contre de prendre en compte les phénomènes advectifs car le mouvement de l'eau au sein de la porosité n'est plus négligeable.

Dans notre étude, puisque nous raisonnons en milieu saturé, nous nous limitons à une *loi de diffusion* pour représenter le transport des espèces en solution. De par la prise en compte des formes complexes des ions principaux dans la solution, le nombre d'espèces diffusantes peut devenir extrêmement important. Nous choisissons par conséquent pour limiter le nombre d'espèces diffusantes *de ne considérer, pour le transport, que la concentration totale de chaque espèce*, qui représente la somme des quantités en solution de chaque ion associé à l'espèce : l'ion

principal et ses formes complexes. Ce choix a plusieurs conséquences :

- du point de vue numérique la limitation du nombre d'espèces diffusantes permet de réduire la charge de calcul,
- du point de vue phénomènes de transport, il n'est pas nécessaire de prendre en compte les interactions électrostatiques, ce qui simplifie d'autant plus la mise en équation des phénomènes de transport et donc leur résolution numérique.

Les réactions de dissolution interviennent pour rétablir les équilibres chimiques perturbés après le transport des espèces totales. Le bilan volumique des espèces dissoutes ou précipitées après un nouvel équilibre chimique conduit à l'évolution de la valeur de la porosité capillaire. En conséquence, le coefficient de diffusion dans la pâte de ciment aussi évolue.

2.2.3 En résumé...

Dans la solution interstitielle, des phénomènes de transport d'ions et des réactions de dissolution ou de précipitation interviennent. Lors d'agressions chimiques externes, la phénoménologie de dégradation du matériau peut être décrite à partir de deux interactions :

- entre l'environnement externe agressif et la solution interstitielle d'une part, par échange diffusif d'ions, puisque ces solutions ont des compositions chimiques différentes,
- entre la solution interstitielle et le squelette solide de la pâte de ciment d'autre part, par réactions de dissolution et de précipitation, pour établir un équilibre chimique local.

Dans la partie qui suit, nous nous attachons à mettre en équation cette stratégie de résolution dans le cadre des matériaux cimentaires.

2.3 Mise en équation des phénomènes de transport et de réaction par dissolution et précipitation

2.3.1 Le domaine d'étude

Dans leur écriture la plus générale, les équations de diffusion exprimées en trois dimensions n'admettent pas de solution analytique. Aborder de tels problèmes nécessite donc de passer par une résolution numérique, en discrétisant l'espace d'étude avec un maillage et en évaluant des solutions particulières des équations de transport, à des positions données, et par pas de temps.

Dans notre modélisation, nous discrétisons la pâte de ciment considérée en un parallélépipède constitué de cellules cubiques de taille constante dans le domaine. Suivant leur fonction, les cellules peuvent représenter comme illustré dans la figure 2.1 soit la pâte de ciment, la solution agressive ou une barrière imperméable.

Les cellules représentant la solution agressive sont supposées être initialement intégralement remplies de la solution externe de composition chimique connue.

2. Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment

Puisqu'elle est définie par pas de temps, il est tout à fait envisageable d'étudier le cas de solutions agressives à composition variable dans le temps. Dans ces cellules, la précipitation d'espèces solides y est possible. La barrière imperméable permet de définir un flux diffusif nul à l'autre extrémité de la pâte de ciment. Initialement, toutes les cellules de pâte de ciment sont identiques, en terme de composition chimique et de microstructure. La figure 2.1 présente la configuration du maillage pour aborder le cas des agressions chimiques unidirectionnelles mais il est possible d'augmenter le nombre de cellules dans les directions y et z . Il est envisageable aussi avec cette représentation d'inclure des cellules représentant des granulats, qui jouent alors le rôle d'obstacles inertes vis-à-vis du transport diffusif.

Les cellules ont pour dimension $100\mu m$ de côté. Celles de pâte de ciment sont déduites des microstructures numériques générées par le modèle CEMHYD3D de D.P. Bentz et E.J. Garboczi. Le nombre de pixels pour chaque phase permet de déterminer la proportion volumique puis le nombre de moles correspondants. Initialement, une composition de solution interstitielle est calculée pour être en équilibre chimique avec les phases solides présentes. Etant donné que les cellules de pâte de ciment sont initialement identiques, il en est de même pour la solution interstitielle, qui a une composition constante au sein du domaine d'étude.

La résolution numérique envisagée est itérative et comporte, à chaque pas de temps, deux étapes à deux échelles différentes. A l'échelle globale, connaissant à un instant donné les concentrations totales au sein des cellules de pâte de ciment et de l'environnement agressif, un calcul de transport diffusif 3D détermine au pas de temps suivant et, pour chaque espèce en solution, le nouveau profil des concentrations. Ensuite, localement et dans chaque cellule (de pâte de ciment et d'environnement extérieur), est déterminé à l'aide d'un calcul de spéciation un nouvel équilibre chimique qui donne les quantités de phases solides qui dissolvent et précipitent. Pour l'instant, et de manière similaire à DIFFUZON ou STADIUM, le modèle raisonne sur les quantités totales d'espèces solides, et donc ne tient pas compte de la morphologie de la microstructure qui conduirait à ne considérer que les espèces solides réellement disponibles, c'est à dire directement en contact avec un pore capillaire. Les deux parties qui suivent présentent les deux étapes du calcul.

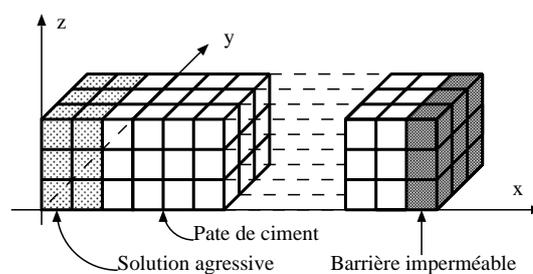


Figure 2.1 – Représentation du domaine d'étude, discrétisé en cellules cubiques de pâte de ciment, solution agressive ou barrière imperméable

2.3.2 Ecriture de l'interaction entre la solution interstitielle et l'environnement extérieur

2.3.2.1 Ecriture des flux diffusifs

Considérons une espèce diffusive i en solution. La relation de conservation de la matière permet d'écrire que la variation de concentration de l'espèce i en solution dans la cellule de coordonnées x, y, z entre les instants t et $t + dt$ est égale au flux total J_i de cette espèce :

$$\Delta x \Delta y \Delta z * (c_i(x, y, z, t + dt) - c_i(x, y, z, t)) = J_i. \quad (2.1)$$

La convention de signe choisie implique que le flux est positif quand l'espèce rentre dans la cellule. $\Delta x, \Delta y$ et Δz sont respectivement les longueurs de la cellule dans les directions x, y et z . Dans notre cas les cellules sont cubiques mais nous développons les équations dans un cadre plus général. Décomposons le flux total J_i avec ses six composantes, correspondant aux flux échangés entre la cellule considérée et chacune de ses six voisines (figure 2.2) :

$$J_i = J_{i,x1} + J_{i,x2} + J_{i,y1} + J_{i,y2} + J_{i,z1} + J_{i,z2}, \quad (2.2)$$

avec :

$$\begin{aligned} J_{i,x1} &= \frac{D_{i,x-\Delta x/2}(c_i(x - \Delta x) - c_i(x))}{\Delta x} dt \Delta y \Delta z, \\ J_{i,x2} &= \frac{D_{i,x+\Delta x/2}(c_i(x + \Delta x) - c_i(x))}{\Delta x} dt \Delta y \Delta z, \\ J_{i,y1} &= \frac{D_{i,y-\Delta y/2}(c_i(y - \Delta y) - c_i(y))}{\Delta y} dt \Delta x \Delta z, \\ J_{i,y2} &= \frac{D_{i,y+\Delta y/2}(c_i(y + \Delta y) - c_i(y))}{\Delta y} dt \Delta x \Delta z, \\ J_{i,z1} &= \frac{D_{i,z-\Delta z/2}(c_i(z - \Delta z) - c_i(z))}{\Delta z} dt \Delta x \Delta y, \\ J_{i,z2} &= \frac{D_{i,z+\Delta z/2}(c_i(z + \Delta z) - c_i(z))}{\Delta z} dt \Delta x \Delta y. \end{aligned} \quad (2.3)$$

L'instant pour lesquels les flux sont exprimés détermine le schéma de formulation de l'équation de transport.

Si les flux sont exprimés à l'instant t , la relation déduite des équations 2.1 et 2.3 est *explicite* puisque l'on exprime directement une relation entre la concentration de l'espèce i à l'instant $t + dt$ en fonction des concentrations de cette espèce à l'instant t . Exprimée en trois dimensions avec cette formulation en considérant le coefficient de diffusion D_i isotrope, l'équation de diffusion s'écrit :

$$\begin{aligned} c_i(t + dt) = CR * c_i + D_i * dt \left(\frac{c_i(x - \Delta x) + c_i(x + \Delta x)}{\Delta x^2} \right. \\ \left. + \frac{c_i(y - \Delta y) + c_i(y + \Delta y)}{\Delta y^2} \right. \\ \left. + \frac{c_i(z - \Delta z) + c_i(z + \Delta z)}{\Delta z^2} \right), \end{aligned} \quad (2.4)$$

2. Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment

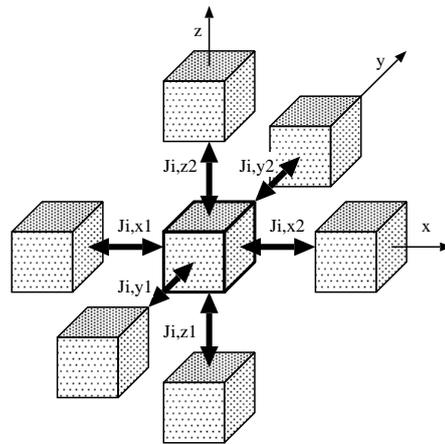


Figure 2.2 – Définition des flux de matière échangés entre une cellule et ses six voisines

avec

$$CR = 1 - 2D_i * dt \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2} \right). \quad (2.5)$$

Cette formulation, dite *explicite* ou *euler-avant*, est stable et convergente si le critère de stabilité $CR > 0$ est respecté, ce qui impose un pas de temps dt limite pour la résolution numérique. Au delà, les valeurs calculées deviennent instables et peuvent diverger. Une rapide étude de sensibilité avec un coefficient de diffusion $D_i = 10^{-12} m.s^{-1}$ et des mailles cubiques de longueur $100 \mu m$ implique un pas de temps limite de $5000 s$, soit presque une heure et demie, ce qui est une borne inférieure des pas de temps envisageables pour aborder des études de durabilité où le temps d'apparition des phénomènes de dégradation chimique peut atteindre une année. Cependant, puisque le calcul de transport doit être associé à un calcul réactif, il est nécessaire de se fixer une marge de sécurité liée à l'évolution des caractéristiques de transport (et en particulier du coefficient de diffusion) lors de l'évolution de la microstructure. En effet, si la porosité augmente, suite à la dissolution d'espèces solides, alors le coefficient de diffusion augmente lui aussi, ce qui modifie alors la valeur du pas de temps limite dt , au regard du critère de stabilité CR . Autrement dit, pour un pas de temps fixé, si la porosité augmente il y a un risque de rencontrer des instabilités numérique dans le calcul de transport.

Si les flux sont par contre exprimés à l'instant $t + dt$, la formulation est *implicite* ou *euler-arrière* et devient stable quel que soit le pas de temps. Par contre, sa convergence n'est pas systématique. La résolution numérique implique d'inverser le système linéaire constitué de toutes les équations mettant en relation les concentrations de l'espèce i à l'instant $t + dt$ en fonction de celles à l'instant t .

La formulation retenue pour la résolution numérique des équations de diffusion est *Crank-Nicholson*. D'après [68], cette formulation, centrée d'ordre deux en espace et d'ordre un en temps, est inconditionnellement stable et convergente quel que soit le pas de temps. Elle implique d'exprimer les flux diffusifs à l'instant $t + dt/2$, d'émettre l'hypothèse que la variation entre deux pas de temps des

concentrations est linéaire et enfin, comme pour la formulation implicite, de résoudre un système linéaire pour déterminer les profils de concentration à l'instant $t + dt$.

Avec cette formulation, nous en déduisons :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{t+dt/2} = & \frac{D_{i,x-\Delta x/2} * c_i(x - \Delta x) + D_{i,x+\Delta x/2} * c_i(x + \Delta x)}{\Delta x^2} \\ & + \frac{D_{i,y-\Delta y/2} * c_i(y - \Delta y) + D_{i,y+\Delta y/2} * c_i(y + \Delta y)}{\Delta y^2} \\ & + \frac{D_{i,z-\Delta z/2} * c_i(z - \Delta z) + D_{i,z+\Delta z/2} * c_i(z + \Delta z)}{\Delta z^2} \\ & - \frac{D_{i,x-\Delta x/2} + D_{i,x+\Delta x/2}}{\Delta x^2} c_i \\ & - \frac{D_{i,y-\Delta y/2} + D_{i,y+\Delta y/2}}{\Delta y^2} c_i \\ & - \frac{D_{i,z-\Delta z/2} + D_{i,z+\Delta z/2}}{\Delta z^2} c_i, \end{aligned} \quad (2.6)$$

en se souvenant bien que toutes les concentrations sont exprimées à l'instant $t + \Delta t/2$. Ceci n'est pas précisé dans l'équation précédente pour ne pas surcharger l'écriture.

Il reste maintenant à exprimer pour les six frontières les coefficients de diffusion équivalents. Ceux-ci se déduisent d'une relation d'égalité des flux diffusifs. En effet, le flux traversant la frontière séparant les cellules centrées aux abscisses x et $x + \Delta x$ est égal au flux diffusif exprimé entre les plans d'abscisse x et $x + \Delta x/2$, c'est à dire au sein de la cellule centrée en x pour laquelle le coefficient de diffusion de l'espèce i est connu (figure 2.3). Ceci conduit à :

$$j_{i,x2} = \frac{D_{i,x} * (c_i(x + \Delta x/2) - c_i(x))}{\Delta x/2}, \quad (2.7)$$

et, de même entre les plans d'abscisse $x + \Delta x/2$ et $x + \Delta x$,

$$j_{i,x2} = - \frac{D_{i,x+\Delta x} * (c_i(x + \Delta x/2) - c_i(x + \Delta x))}{\Delta x/2}. \quad (2.8)$$

Les deux équations précédentes permettent de donner une expression de la concentration c_i à l'abscisse $x + \Delta x/2$. En regroupant cette expression dans l'équation 2.7 ou 2.8, nous obtenons par identification :

$$D_{i,x+\Delta x/2} = \frac{2D_{i,x} * D_{i,x+\Delta x}}{D_{i,x} + D_{i,x+\Delta x}}. \quad (2.9)$$

De manière analogue nous déterminons les expressions des autres coefficients de diffusion pour les cinq autres frontières et ainsi compléter l'équation 2.6. En utilisant l'hypothèse de linéarité de l'évolution des concentrations entre deux pas de temps, nous remplaçons les concentrations $c_i(x, y, z, t + dt/2)$ par $(c_i(x, y, z, t + dt) - c_i(x, y, z, t))/2$, ce qui finalement conduit à exprimer au centre de chaque

2. Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment

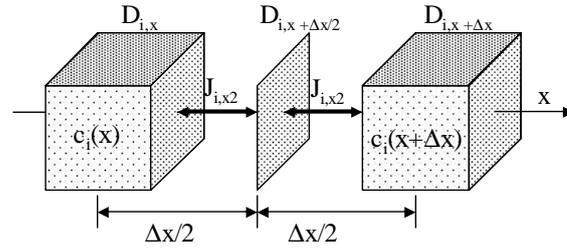


Figure 2.3 – Estimation du coefficient de diffusion à la frontière entre deux cellules de diffusivité différentes

cellule une relation linéaire mettant en jeu les concentrations au centre de cette cellule et de ses six voisines à l'instant $t + dt$ en fonction des concentrations dans ces sept cellules à l'instant t . Tout l'art de la résolution numérique de l'équation de transport par diffusion conduit donc à résoudre une succession de systèmes linéaires.

2.3.2.2 Méthode de résolution de l'équation de transport

Formulée avec le schéma d'intégration de Crank-Nicholson, l'équation de transport par diffusion conduit à écrire dans chaque cellule du domaine d'étude une équation linéaire avec sept inconnues. Pour alléger l'écriture nous proposons d'introduire les variables suivantes :

$$\begin{aligned}
 \beta_x &= dt D_{i,x,y,z} / \Delta x^2, \\
 \beta_y &= dt D_{i,x,y,z} / \Delta y^2, \\
 \beta_z &= dt D_{i,x,y,z} / \Delta z^2, \\
 d_1 &= \frac{1}{1 + D_{i,x,y,z} / D_{i,x-\Delta x,y,z}}, \\
 d_2 &= \frac{1}{1 + D_{i,x,y,z} / D_{i,x+\Delta x,y,z}}, \\
 d_3 &= \frac{1}{1 + D_{i,x,y,z} / D_{i,x,y-\Delta y,z}}, \\
 d_4 &= \frac{1}{1 + D_{i,x,y,z} / D_{i,x,y+\Delta y,z}}, \\
 d_5 &= \frac{1}{1 + D_{i,x,y,z} / D_{i,x,y,z-\Delta z}}, \\
 d_6 &= \frac{1}{1 + D_{i,x,y,z} / D_{i,x,y,z+\Delta z}},
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

ce qui conduit à exprimer au centre d'une cellule centrée en (x, y, z) l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 & A_{i,xyz}c_i(x, y, z, t + dt) \\
 & -\beta_x d_1 c_i(x - \Delta x, y, z, t + dt) - \beta_x d_2 c_i(x + \Delta x, y, z, t + dt) \\
 & -\beta_y d_3 c_i(x, y - \Delta y, z, t + dt) - \beta_y d_4 c_i(x, y + \Delta y, z, t + dt) \\
 & -\beta_z d_5 c_i(x, y, z - \Delta z, t + dt) - \beta_z d_6 c_i(x, y, z + \Delta z, t + dt) \\
 & = F_{i,xyz}, \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

avec :

$$A_{i,xyz} = 1 + \beta_x(d_1 + d_2) + \beta_y(d_3 + d_4) + \beta_z(d_5 + d_6), \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned}
 F_{i,xyz} = & (1 + \beta_x(d_1 + d_2) + \beta_y(d_3 + d_4) + \beta_z(d_5 + d_6))c_i(x, y, z, t) \\
 & + \beta_x(d_1 c_i(x - \Delta x, y, z, t) + d_2 c_i(x + \Delta x, y, z, t)) \\
 & + \beta_y(d_3 c_i(x, y - \Delta y, z, t) + d_4 c_i(x, y + \Delta y, z, t)) \\
 & + \beta_z(d_5 c_i(x, y, z - \Delta z, t) + d_6 c_i(x, y, z + \Delta z, t)). \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

Pour résoudre numériquement les équations de transport dans chaque cellule, nous modifions le repérage des cellules. Puisque le domaine d'étude est parallélépipédique et que les cellules sont régulières, nous proposons de les désigner avec un indice désignant la position de la cellule dans le domaine d'étude. Posons :

$$\alpha = \frac{x}{\Delta x} + \frac{y - \Delta y}{\Delta y} n_x + \frac{z - \Delta z}{\Delta z} n_x n_y, \quad (2.14)$$

où n_x et n_y sont le nombre de cellules respectivement dans les directions x et y , et $x/\Delta x$ correspond au numéro de la cellule dans la direction x . x, y et z évoluent par incréments de $\Delta x, \Delta y$ et Δz . Avec cette représentation, nous réexprimons l'équation 2.11 par :

$$\begin{aligned}
 & A_{i,\alpha} c_{i,\alpha} - A_{i,\alpha-1} c_{i,\alpha-1} - A_{i,\alpha+1} c_{i,\alpha+1} \\
 & - A_{i,\alpha-n_x} c_{i,\alpha-n_x} - A_{i,\alpha+n_x} c_{i,\alpha+n_x} \\
 & - A_{i,\alpha-n_x n_y} c_{i,\alpha-n_x n_y} - A_{i,\alpha+n_x n_y} c_{i,\alpha+n_x n_y} = F_{i,\alpha}, \quad (2.15)
 \end{aligned}$$

où A_i est la matrice système pour l'espèce diffusante i , c_i le vecteur des concentrations exprimé à l'instant $t + dt$, inconnu et F_i le vecteur solution comprenant les concentrations de l'espèce i à l'instant t . Les coefficients de cette matrice, repérés par les coordonnées α_i et α_j , s'expriment à partir des constantes $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ et les coefficients $d_n (1 \leq n \leq 6)$.

La résolution de ce système d'équations peut se faire en inversant la matrice A_i qui a la particularité d'être exprimée à l'aide de sept termes diagonaux non nuls. L'inversion du système peut se faire à l'aide de plusieurs algorithmes mais qui ont l'inconvénient d'être imposants en terme de ressources de calcul. Or les termes de la matrice système peuvent évoluer d'un pas de temps à l'autre puisque celle-ci s'exprime à partir des coefficients de diffusion, ces derniers étant reliés à une modification de la microstructure. Ceci conduirait à inverser la matrice A_i à chaque pas de temps.

Une approche plus efficace en terme de ressources de calcul consiste à évaluer par itérations successives le vecteur inconnu c_i à l'aide de l'algorithme du *gradient conjugué*. Cette méthode évite d'avoir à inverser la matrice et permet d'obtenir, suivant le critère de convergence exigé, une valeur approchée du vecteur inconnu en quelques itérations seulement. Le principe de l'algorithme est le suivant :

Posons :

$$\begin{aligned}x_0 &= c_i(t), \\g_0 &= h_0 = Ax_0 - F.\end{aligned}$$

x_0 est un vecteur correspondant aux valeurs initiales que l'on se donne arbitrairement pour déterminer le vecteur c_i . Nous choisissons de le prendre égal au vecteur des concentrations, solution au pas de temps précédent.

Tant que la convergence n'est pas atteinte, répéter :

$$\begin{aligned}x_{n+1} &= x_n - (h_n g_n) / (h_n A h_n) \\g_{n+1} &= Ax_n - F \\h_{n+1} &= g_{n+1} + h_n (g_{n+1} g_{n+1}) / (g_n g_n)\end{aligned}$$

Finalement, la démarche de résolution numérique des équations de transport se résume à l'algorithme suivant :

- pour t variant par incrément dt ,
- 1. pour chaque espèce diffusante i ,
 - création de la matrice système A_i ,
 - création du vecteur solution F_i ,
 - choix de la valeur initiale pour c_i ,
 - détermination du vecteur c_i par itérations avec l'algorithme du gradient conjugué,
 - remise à jour des nouvelles concentrations pour l'espèce i ,
- 2. passage à une nouvelle espèce diffusante,
- affichage des nouveaux profils de concentration,
- incrémentation du temps t

Cet algorithme a été développé à l'aide du code MATLAB développé par Mathworks. Dans la méthodologie de résolution numérique, la détermination des nouveaux équilibres chimiques intervient après le calcul du transport de toutes les espèces diffusantes, juste avant l'affichage des nouveaux profils de concentration.

2.3.3 Ecriture de l'interaction entre la solution interstitielle et les phases solides composant la microstructure

Une fois le transport des espèces diffusives effectuées, la composition de la solution interstitielle est modifiée. Par exemple, si la concentration du calcium en solution externe est inférieure à celle de la solution interstitielle, initialement en équilibre chimique avec les phases solides, le départ par diffusion de cette espèce

conduit à une diminution de la concentration du calcium dans la solution interstitielle ce qui déséquilibre le système *solution interstitielle/phases solides*. L'objectif de cette partie est de mettre en place la stratégie de détermination des équilibres chimiques dans la modélisation.

Chaque cellule incarnant la pâte de ciment est constituée d'une microstructure 'de type NIST' à laquelle nous ajoutons la solution interstitielle au sein de la porosité capillaire. Le système réactif est donc constitué de toutes les phases solides présentes dans la microstructure et des concentrations totales pour chaque espèce diffusante. La stratégie de résolution pour traiter le problème réactif consiste, *au sein de chaque cellule* donc à :

- identifier les espèces solides en présence,
- identifier les espèces en solution,
- exprimer les bilans de matière en solution et pour le système solide/solution,
- exprimer les lois d'action de masse pour chaque espèce solide,
- exprimer les lois d'action de masse pour les formes complexes des ions en solution,
- exprimer la relation d'électroneutralité de la solution.
- exprimer les coefficients d'activité ionique avec un modèle d'interaction.

Le modèle génère un fichier texte, en respect avec le format des données *input* de PHREEQC. Sont ainsi définis, pour chaque cellule (de pâte de ciment mais aussi d'environnement agressif), la composition de la solution interstitielle (volume, concentration totale de chaque espèce diffusante) *après le transport*, les espèces solides en présence (nom, quantité disponible) ainsi que celles qui *peuvent* intervenir dans l'équilibre (pour envisager la précipitation d'espèces non présentes initialement). Ensuite, est spécifié que le calcul demandé est un équilibre *pour chaque cellule*. PHREEQC génère alors un fichier *output*, dans lequel il suffit d'extraire, pour chaque cellule, les informations nécessaires, à savoir les concentrations totales de toutes les espèces en solution, le pH, ainsi que les quantités d'espèces solides résiduelles. Le bilan volumique des espèces solides permet de déterminer la nouvelle porosité capillaire.

Actuellement le modèle considère que toutes les phases solides se dissolvent de manière congruente. La décalcification des $C - S - H$ est prise en compte en utilisant deux $C - S - H$ avec des rapports C/S égaux à 1,65 et 1,1. Lors des calculs réactifs il peut y avoir coexistence dans une cellule donnée de ces deux $C - S - H$, ce qui permet par une combinaison linéaire d'avoir globalement dans une cellule des $C - S - H$ de composition variable entre $C/S = 1,1$ et $C/S = 1,65$. Les autres phases solides prises en compte dans la modélisation sont rappelées dans le tableau 2.1 et correspondent pour la plupart aux phases différentes présentes dans le modèle CEMHYD3D.

Les espèces en solution sont celles impliquées dans les lois d'action de masse avec les phases solides :

- calcium,
- aluminium,
- silice,
- soufre,
- chlore,

2. Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment

Tableau 2.1 – Espèces solides prises en compte dans la base de données thermodynamiques et lois d'action de masses correspondantes, d'après l'inventaire dressé par S. Brault [3]

Elément	Equation d'équilibre	$\log(K)$
Portlandite	$Ca(OH)_2 + H^+ \longleftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$	22,8
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longleftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-4,58
Ettringite	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O + 12H^+ \longleftrightarrow 6Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 38H_2O$	55,35
Monosulfoaluminate de calcium	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O + 12H^+ \longleftrightarrow 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + SO_4^{2-} + 18H_2O$	71,49
$C - S - H$ ($C/S = 1,65$)	$1,65CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,45H_2O + 3,3H^+ \longleftrightarrow 1,65Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 2,1H_2O$	29,504
$C - S - H$ ($C/S = 1,1$)	$1,1CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,7H_2O + 2,2H^+ \longleftrightarrow 1,1Ca^{2+} + H_4SiO_4 + H_2O$	17,316
C_3S	$3CaO \cdot SiO_2 + 3H_2O \longleftrightarrow 3Ca^{2+} + 4OH^- + H_2SiO_4^{2-}$	0
C_2S	$3CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O \longleftrightarrow 2Ca^{2+} + 2OH^- + H_2SiO_4^{2-}$	0
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \longleftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3-} + 12OH^-$	0
C_4AF	$4CaO \cdot 2Al_2O_3 + 10H_2O \longleftrightarrow 3Ca^{2+} + 4Al^{3-} + 20OH^-$	0
Brucite	$Mg(OH)_2 + 2H^+ \longleftrightarrow Mg^{2+} + 2H_2O$	16,3
Calcite ou aragonite	$CaCO_3 \longleftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8,3
Chlorure de calcium	$CaCl_2 \longleftrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$	2,56
Monochloroaluminate de calcium	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O + 12H^+ \longleftrightarrow 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2Cl^- + 16H_2O$	72,52
Monocarbonate de calcium	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O + 12H^+ \longleftrightarrow 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + CO_3^{2-} + 17H_2O$	70
C_3AH_6	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 12H^+ \longleftrightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12H_2O$	78,8

- magnésium,
- carbone.

Le *chllore*, le *magnesium* et le *carbone* sont des espèces prises en compte dans les équilibres chimiques pour traiter certains environnements chimiquement agressifs tels que l'eau de mer, dans lequel ces ions sont présents.

A ces espèces en solution sont aussi inclus les alcalins, *sodium* et *potassium*, initialement présents en tant que traces dans le clinker. Pour limiter le nombre d'espèces diffusantes, nous considérons que l'espèce *fer* en solution se comporte comme l'espèce *aluminium* : cette hypothèse peut se justifier en terme de valence, en terme de constantes d'équilibres pour les réactions de complexation des ions de ces deux espèces et enfin parce que la quantité de fer sous forme solide et en solution est très faible devant celle de l'espèce aluminium. Ceci explique pourquoi n'apparaît pas le fer dans l'expression de l'équation d'équilibre de l'espèce solide C_4AF .

2.3.4 Rétroaction des réactions sur le transport : évaluation du coefficient de diffusion

Une fois le calcul réactif effectué, dans chaque cellule, il y a équilibre chimique entre les phases solides et la solution interstitielle. Ce retour à un nouvel état d'équilibre est atteint par dissolutions et précipitations de phases solides. Il y a donc une évolution de la porosité capillaire, et par conséquent une évolution du réseau poreux et des caractéristiques cinétiques de transport des ions dans chaque cellule. Les $C - S - H$, s'ils évoluent, contribuent à une modification de la distribution de la porosité d'hydrates.

Diverses études expérimentales ont permis d'obtenir des modèles empiriques reliant la porosité et le coefficient de diffusion d'un ion. F. Adenot [58], par exemple, propose de différencier la *macroporosité* de la *microporosité* et ainsi écrit :

$$\begin{aligned}
 D &= D_{micro} \frac{p_{micro}}{p} + D_{macro} \frac{p_{macro}}{p}, & (2.16) \\
 D_{micro} &= 5,8 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}, \\
 D_{macro} &= 1,2 \cdot 10^{-11} \left(\frac{2 \cdot 10^{-9}}{1,2 \cdot 10^{-11}} \right)^{\frac{p_{macro}}{0,5}}.
 \end{aligned}$$

B. Gérard, dans sa modélisation, modélise l'évolution du coefficient de diffusion apparent du matériau (équation 1.33 et figure 1.23 à droite) à partir de la porosité induite par la dissolution de chaque phase solide, ainsi que des états initiaux et finaux du matériau.

Pour des images digitalisées de $100 \mu m^3$ de pâtes de ciment, E.J. Garboczi a établi une relation entre la diffusivité d'un ion au sein d'une microstructure digitalisée de 'type NIST' [69] :

$$\frac{D}{D_0} = 0,001 + 0,07\phi^2 + 12(\phi - 0,18)^2 H(\phi - 0,18), \quad (2.17)$$

où D est le coefficient de diffusion d'un ion dans la microstructure, D_0 le coefficient de diffusion de cet ion dans l'eau, ϕ la porosité capillaire, H la fonction Heavyside¹ et 0,18 un seuil statistique de percolation de la porosité dans les microstructures du NIST.

Cette relation a été obtenue en attribuant une diffusivité relative des $C-S-H$ égale à 0,0025, soit $1/40^{eme}$ de la diffusivité d'un pore saturé, à partir de simulations informatiques sur des microstructures de C_3S hydraté. La comparaison avec des expériences a conduit à proposer, comme domaine de validité de l'expression, une porosité capillaire variant de 10% à 40%. Cette expression a aussi été validée lors du passage du modèle d'hydratation du C_3S au ciment, puis, par S. Rémond, pour des ciments contenant des cendres issues d'ordures ménagères incinérées [30].

Cette relation traduit l'influence d'un seuil de percolation de la porosité capillaire, ici de 18%, sur la cinétique de diffusion d'un ion au sein de la microstructure digitale.

Plus récemment, l'extension de cette relation aux ciments contenant de la fumée de silice a été proposée par D.P. Bentz et al. [70] :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{0,0004}{\beta} + \frac{0,03}{\beta} \phi^2 + 1,7(\phi - 0,17)^2 H(\phi - 0,17), \quad (2.18)$$

où β est un paramètre qui est fonction de la teneur en fumée de silice. Il peut prendre les valeurs suivantes :

- 1 si la teneur en silice ajoutée est nulle,
- 1,33 s'il y a 3% de fumée de silice,
- 4 s'il y a 6% de fumée de silice,
- 8 s'il y a 10% de fumée de silice.

Pour caractériser l'évolution des cinétiques de diffusion dans notre modèle, nous choisissons la relation 2.18. Ce choix se justifie par l'utilisation dans notre modélisation de microstructures digitalisées issues du modèle du NIST, par le fait que cette relation a été validée expérimentalement sur de nombreux matériaux différents et enfin parce qu'elle implique la porosité capillaire, que nous déterminons après le calcul réactif comme le bilan volumique des espèces.

2.4 Validation qualitative du modèle pour le transport diffusif pur

L'objectif de cette étude est d'étudier l'évolution dans le temps des profils de concentration et *vérifier si la programmation des équations de transport dans le modèle est correcte* et donne des résultats cohérents pour un cas simple. La simulation est effectuée en prenant comme pâte de ciment un matériau poreux, *non réactif*, à l'intérieur duquel la concentration en ions est nulle.

A l'instant initial, à $t = 0$, nous imposons aux cellules d'environnement agressif, à une extrémité de l'échantillon une concentration en ions égale à 1, constante

¹La fonction *Heavyside* a les propriétés suivantes : $H(x \leq 0) = 0$ et $H(x > 0) = 1$.

dans le temps, et nous observons la saturation progressive en ions dans le matériau poreux.

Les conditions aux limites conduisent à avoir un transport unidirectionnel. Une condition de flux nul est imposée dans le plan de profondeur $x = 5\text{mm}$, des conditions de périodicité sont imposées pour les quatre autres faces du parallélépipède.

La figure 2.4 montre l'évolution des profils de concentration de l'instant initial $t = 0\text{h}$ jusqu'à vingt jours. La figure 2.5 présente en un point donné l'évolution de la concentration en fonction du temps.

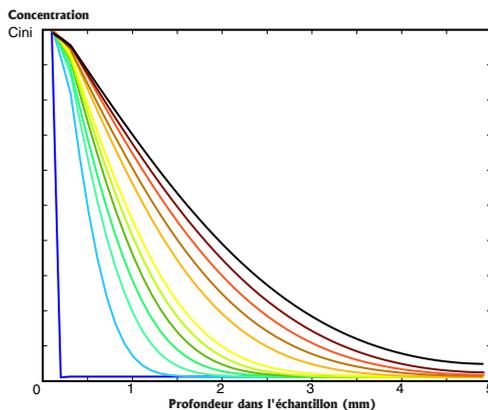


Figure 2.4 – Profil des concentrations dans la profondeur de l'échantillon de $t = 0$ à $t = 20j$

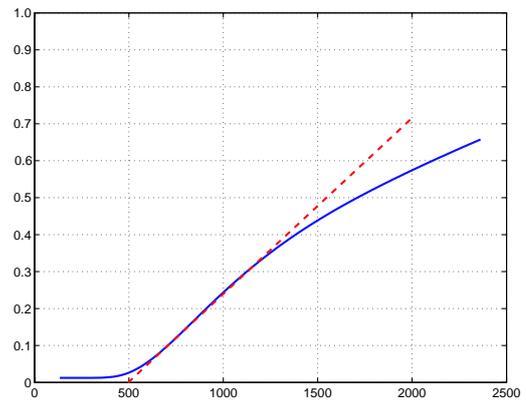


Figure 2.5 – Evolution de la concentration normalisée (C/C_{ini}) à la profondeur $x = 2\text{mm}$ en fonction de la racine carrée du temps

La figure 2.4 montre des profils des concentrations typiques des phénomènes de diffusion unidirectionnels. La saturation en ions est d'autant plus lente que l'on se trouve loin de la solution externe, ce qui est logique.

Si l'on s'intéresse à l'évolution des concentrations en fonction de la racine carrée du temps à une profondeur donnée (figure 2.5), nous distinguons trois zones distinctes en fonction du temps.

1. Dans la zone centrale, l'évolution de la concentration est linéaire avec la racine carrée du temps. Dans cette zone, les conditions aux limites sont stables, le coefficient de diffusion est constant et le transport unidirectionnel. Dans ces conditions, les problèmes diffusionnels conduisent à des expressions linéaires avec la racine carrée du temps. Il est donc normal de retrouver ce résultat dans notre simulation.
2. La zone située avant ce régime linéaire correspond au temps nécessaire à l'obtention du régime de transport diffusif à la profondeur d'échantillon considérée : tant que les ions n'ont pas pénétré suffisamment dans la microstructure, il n'y a pas de transport diffusif en profondeur dans l'échantillon.
3. La partie finale de la courbe est caractérisée par une perte de la linéarité avec la racine carrée du temps. Il faut rappeler que dans le domaine d'étude, le milieu a une dimension finie et qu'une condition de flux nul est imposée à l'extrémité droite de l'échantillon. Par conséquent, quand la concentration

en ions à l'extrémité droite de l'échantillon n'est plus nulle et commence à augmenter, alors la solution en racine carrée du temps de l'évolution des concentrations n'est plus exacte car le milieu n'est plus semi-infini.

Globalement, cet exemple montre le comportement du modèle pour la gestion du transport diffusif. Tant que le milieu peut être considéré comme semi-infini, toutes les hypothèses qui conduisent à avoir la solution semi-analytique sont respectées, ce qui fait que l'évolution de la concentration est effectivement linéaire par rapport à la racine carrée du temps.

Quand la concentration à la droite du matériau commence à augmenter, l'évolution de la concentration ne suit plus la solution semi-analytique du problème unidimensionnel semi-infini, mais néanmoins le transport reste tout de même diffusif.

2.5 Conclusion

Par sa nature polyphasique, le ciment est un matériau complexe à étudier. L'équilibre chimique qui s'établit entre la solution interstitielle et les phases solides environnantes conduit à un pH supérieur à 13 en présence d'alcalins. Les différences de composition chimique entre un environnement aqueux extérieur et la solution interstitielle sont moteurs de mouvements d'ions, majoritairement diffusifs en milieu totalement saturé. Les mouvements d'ions modifient localement la composition de la solution interstitielle et par conséquent perturbent les équilibres chimiques en place. Ceux-ci sont rétablis instantanément par des dissolutions ou précipitations de phases solides.

La plupart des modèles de transport réactifs actuels appliqués aux matériaux cimentaires sont basés sur une phénoménologie observée sur des cas expérimentaux. La chimie peut être simplifiée, soit en pilotant toutes les réactions à partir d'une seule espèce diffusante, soit en ne considérant que les ions principaux des espèces en solution. De plus, l'influence des espèces anhydres résiduelles n'est souvent pas prise en compte.

Notre approche de modélisation est relativement différente. Nous nous appuyons sur les images 3D générées par le modèle CEMHYD3D du NIST pour représenter chaque cellule élémentaire de pâte de ciment dans un domaine d'étude 3D. A chaque cellule, cube de $100\mu m$ de côté, dans la porosité capillaire est associée une composition chimique moyenne de solution interstitielle à l'équilibre avec les phases solides, calculée à l'aide du code géochimique PHREEQC. Toutes les phases présentes dans la base de données thermodynamiques sont prises en compte dans les calculs réactifs. Les calculs de spéciation effectués par PHREEQC permettent aussi de prendre en compte l'influence des ions principaux et leurs formes complexes et autorise de limiter le nombre d'espèces diffusantes au nombre d'espèces totales.

2.6 En résumé...

Un matériau cimentaire soumis à une agression chimique externe en conditions satu-

rées subit principalement **deux types d'interactions** : **échange ionique diffusif** entre l'environnement agressif et la solution interstitielle, et **réactions de dissolution et de précipitation** pour assurer l'équilibre entre le squelette solide et la solution interstitielle. Ces interactions sont modélisées à l'aide d'un code de transport diffusif multi-espèces 3D couplé à un code géochimique, qui prend en compte **toutes les espèces solides** présentes dans les microstructures générées par les modèles du NIST ainsi que **tous les ions impliqués** dans les relations d'action de masse. La programmation du modèle adopte la formulation semi-implicite de **Crank-Nicholson** pour le transport et par conséquent effectue le **calcul diffusif** à l'échelle globale du domaine d'étude. Ensuite, connaissant les concentrations totales d'espèces en solution et les espèces solides réactives, **localement un calcul de spéciation détermine les nouvelles concentrations à l'équilibre et les quantités d'espèces solides dissoutes ou précipitées**. Enfin, à la suite des dissolutions ou précipitations, **la nouvelle porosité capillaire permet de déduire, dans chaque cellule, le nouveau coefficient de diffusion** .

2. Elaboration d'une modélisation du comportement à long terme de la microstructure d'une pâte de ciment

Chapitre 3

Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

3.1 Introduction

Le chapitre précédent a établi le cadre, le principe et la méthode de résolution pour la modélisation. La succession de calculs de transport diffusifs 3D et de calculs de spéciation permet de caractériser l'évolution spatiale et temporelle de la pâte de ciment et de sa solution interstitielle, à partir d'une microstructure digitale d'une pâte de ciment, déduite du modèle CEMHYD3D, et de la composition chimique de l'environnement externe agressif.

Dans ce chapitre, nous testons le 'comportement' du modèle et la stratégie de résolution des équations relatives, en essayant de reproduire l'interaction de l'eau pure sur une pâte de ciment CEM I. Cette agression chimique ayant été largement étudiée ces dernières années, une base de comparaison avec des résultats expérimentaux ou des modélisations précédentes est alors possible.

Dans une seconde partie, nous étudions l'influence d'ions présents dans une eau faiblement minéralisée sur le comportement à la lixiviation d'une pâte de ciment, et en particulier la différence avec l'eau pure. Enfin, nous effectuons une simulation d'attaque à l'eau de mer, en essayant tout particulièrement de retrouver l'influence de chaque ion présent et l'effet des couplages entre ions dans le cas de l'eau de mer.

3.2 Phénoménologie de la lixiviation

La lixiviation d'un matériau à matrice cimentaire correspond à la dissolution progressive de ses principaux constituants. Ce processus s'initie dès que la matrice d'un béton ou d'un mortier est exposée à un environnement aqueux de composition chimique différente de celle de la solution interstitielle d'un matériau sain. Puisque le pH de la solution interstitielle est proche de 13,5, la plupart des environnements aqueux naturels sont potentiellement agressifs vis-à-vis de ce matériau et un échange ionique avec l'extérieur peut se produire au sein de la porosité capillaire. Les phénomènes de lixiviation ont été observés dans de nom-

breuses structures en béton mais celles qui sont continûment en contact avec un environnement liquide, comme les barrages, sont les plus dégradées.

Les cinétiques de dégradation sont très variables et dépendent en particulier du matériau et de l'environnement aqueux. Par exemple, F. Badouix [71] rapporte que, pour des durées d'exposition et un environnement agressif comparables (53 et 66 ans), les couches superficielles dégradées du barrage de Saint Etienne du Vigan et de l'écluse de Krembs ont pour épaisseur respectives 6 à 8 mm d'une part, et 1 à 3 mm d'autre part. Cet écart est imputé aux ciments utilisés, un CEM I/CPA pour le barrage et un CEM II/CPJ pour l'écluse. Y. Fujiwara [72] a montré que la présence d'ions dissous dans l'eau modifie aussi fortement les cinétiques de dégradation de bétons enfouis dans un sol. En effet, certains de ces bétons, âgés de 60 à 100 ans, ont été dégradés sur quelques centimètres en présence d'une eau saline, soit des épaisseurs dix fois plus importantes qu'en eau douce. Cette différence s'explique par le caractère agressif, ou au contraire, protecteur, de certains ions tels que CO_3^{2-} qui induisent la formation d'une couche protectrice, à la surface du matériau.

Ainsi, la forte variabilité des cinétiques de dégradation observées dans des structures existantes, ainsi que la volonté de pouvoir garantir dans le temps une tenue du matériau, a conduit à de nombreuses études en laboratoire, sur des environnements parfaitement reproductibles.

Ces études ont mené à des travaux sur des pâtes de ciment [58, 60, 18] et des mortiers [53] soumis à l'eau pure [58, 18], à l'eau minéralisée [14, 18], ou à une solution au nitrate d'ammonium [17, 18]. Les réactions agressives ont été aussi accélérées par un champ électrique [60, 73]. Certains matériaux étaient totalement hydratés [58], et d'autres partiellement hydratés [5, 18]. Les modélisations qui en ont été déduites ont expliqué la phénoménologie des dégradations observées mais restent exclusives à des conditions expérimentales particulières, en terme de matériau et/ou d'environnement agressif.

Dans ce chapitre, nous nous orientons vers l'étude de la lixiviation de pâtes de ciment CEM I par de l'eau pure ou faiblement minéralisée. Des études précédentes [58, 60] ont mis en évidence une dissolution progressive des principaux hydrates : d'abord la portlandite, qui est l'hydrate le plus soluble, puis le monosulfoaluminate de calcium, et enfin l'ettringite. Après que la portlandite soit totalement dissoute, les $C - S - H$ se décalcifient jusqu'à former, dans l'état ultime de dégradation un gel de silice.

3.3 Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment CEM I

3.3.1 Mise en place du calcul

La mise en place d'une simulation avec notre modélisation numérique comporte deux étapes préliminaires :

- définition de la microstructure de la pâte de ciment,
- définition de la solution aggressive.

3.3. Modélisation de la lixiviation d'une pâte de ciment CEM I

Nous avons choisi de prendre comme microstructures initiales de pâtes de ciment les images 'digitalisées' générées par le modèle CEMHYD3D, pour la modélisation des essais expérimentaux de S. Kamali [18]. Les compositions des matériaux utilisés pour nos simulations sont reportées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Proportions volumiques [%] des phases composant les microstructures de pâtes de ciment CEM I à rapport $E/C = 0, 25, 0, 40$ et $0, 50$.

Phase	$E/C = 0, 25$	$E/C = 0, 40$	$E/C = 0, 50$
Porosité capillaire	9,80	17,8	23,7
C_3S	13,1	4,72	2,06
C_2S	7,76	3,91	2,24
C_3A	0,42	0,16	0,04
C_4AF	3,17	1,98	1,07
Gypse	0,27	0	0
CH	15,7	16,9	16,4
$C - S - H$	42,1	47,4	47,3
C_3AH_6	2,02	2,44	3,14
ETTR	0,83	0,67	0,48
ETTRC4AF	2,11	2,12	1,94
AFM	0,30	0,14	0,16
FH3	0,68	0,84	1,09
Air	1,21	0,41	0

La figure 3.1 représente une vue en coupe de ces trois microstructures générées. A chaque couleur de pixel correspond une phase solide. Dans ces figures, et dans toutes celles qui suivent dans ce mémoire, la convention de couleur est la suivante :

- noir = porosité,
- gris foncé = anhydres, sans distinction *uniquement pour les figures* entre C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et *gypse*,
- gris clair = monosulfoaluminate de calcium et ettringite,
- blanc = portlandite.

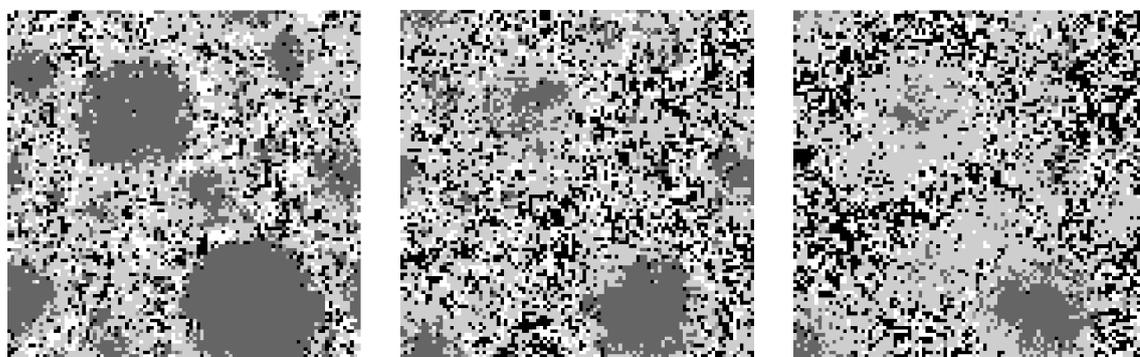


Figure 3.1 – Sections des microstructures 3D générées par CEMHYD3D, pour des ciments CEM I à rapport $E/C = 0, 25$ (à gauche), $E/C = 0, 40$ (au centre) et $E/C = 0, 50$ (à droite).

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

Il est à remarquer que les microstructures numérisées comportent encore des anhydres. Cependant, à ce stade de développement du modèle, le comportement des anhydres n'est pas encore pris en compte. Dans cette étude donc, les pixels des phases anhydres jouent le rôle d'inclusions chimiquement inertes. Sur le tableau 3.2 nous notons que la proportion de monosulfoaluminate déterminée par le modèle d'hydratation CEMHYD3D pour les trois microstructures est relativement faible par rapport aux calculs de S. Kamali, basés sur les évolutions stœchiométriques des composants lors de l'hydratation du ciment CEM I et par rapport à des observations sous microscopie.

Tableau 3.2 – Comparaison des proportions volumiques, pour les trois dosages en ciment CEM I hydratés, prédites par le modèle CEMHYD3D du NIST et par les calculs prédits par le modèle de S. Kamali [18] [%]

E/C	α modèle	$C - S - H$ modèle	$C - S - H$ NIST	AFt modèle	AFt NIST	AFm modèle	AFm NIST
0,25	58%	44	42	2,5	2,9	5,2	0,3
0,40	76%	46	47	2,5	2,8	5,4	0,1
0,50	84%	45	47	2,5	2,4	5,3	0,2

La solution agressive est extrêmement simple à définir car il s'agit de l'eau pure. Cette solution agressive est caractérisée par un pH neutre, égal à 7, et par des concentrations totales nulles de chaque espèce en solution.

3.3.2 Etude du comportement à l'eau pure d'une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0,4$

Cette première étude a essentiellement pour objectif la caractérisation de la phénoménologie de la simulation de lixiviation. Nous utilisons pour notre simulation un ciment Portland à $E/C = 0,40$, matériau de base pour les essais et la modélisation de F. Adenot [58], et matériau de référence de S. Kamali [18].

3.3.2.1 Etape préliminaire : correction de la teneur en hydrates d'aluminates

Dans le but d'être dans un cas représentatif le plus proche d'un cas réel, nous choisissons de corriger la teneur en sulfoaluminates (ettringite et monosulfoaluminate de calcium) proposée par le modèle CEMHYD3D. En effet, ce modèle considère les phases, et leurs événements d'occurrence respectifs, suivants (figure 1.17) :

- ETTR : ettringite, issue de la 'collision' des pixels de C_3A et de gypse,
- ETTRC4AF : ettringite, issue de la 'collision' des pixels de C_4AF et de gypse,
- C3AH6 : hydrogrenat, issu de la nucléation de pixels de C_3A ou de la 'collision' de C_3A et de C3AH6 ,
- AFM : monosulfoaluminate, issu de la 'collision' de pixels d'ettringite et de pixels de C_3A ou de C_4AF .

Comme indiqué dans la figure 1.17, la probabilité de collision d'ettringite et de C_3A ou de C_4AF -et donc la probabilité de formation de monosulfoaluminate- est dépendante de la quantité de gypse disponible dans la microstructure. De même,

la probabilité de nucléation du C_3AH_6 est aussi fonction de la teneur en aluminat tricalcique. Etant donné le grand nombre d'aluminates hydratés, la gestion de leur formation est une opération bien plus complexe que l'hydratation des silicates, qui ne forment que des $C - S - H$ et de la portlandite.

Pour simplifier l'étude phénoménologique et se rapprocher des modèles existants, nous regroupons les deux formes d'ettringite, ETTR et ETTRC4AF, du modèle CEMHYD3D en une seule, ETTR, par substitution $Fe \rightarrow Al$ dans ETTRC4AF et nous augmentons la quantité de monosulfoaluminate au détriment de l'hydrogrenat C_3AH_6 . De cette manière, pour la pâte de ciment à $E/C = 0,40$, les proportions volumiques d'ettringite et de monosulfoaluminate passent respectivement à 2,8% et 2,6%, ce qui conduit à des valeurs qualitativement plus conformes et plus proches des résultats proposés par le modèle analytique de S. Kamali.

Une fois cette étape de correction effectuée, le modèle considère qu'initialement toutes les cellules de pâte de ciment qui composent le domaine d'étude sont identiques.

3.3.2.2 Pourquoi ne pas prendre directement en compte les phases anhydres dans le calcul réactif ?

A ce stade de développement, seules les quantités des phases composant la microstructure sont prises en compte pour le calcul réactif. Ceci implique que toute phase *potentiellement* réactive *peut* réagir, même si spatialement elle n'est pas en contact direct avec la porosité capillaire. Cette remarque est importante car elle signifie que s'il reste, comme c'est le cas dans nos microstructures, des phases anhydres, le calcul réactif conduit à les dissoudre prioritairement¹, pour former des hydrates et en particulier des $C - S - H$ et de la portlandite. Intuitivement, *ce calcul conduit à consommer totalement les anhydres et 'hydrater' complètement la matrice cimentaire dès le premier cycle de calcul*. Ce 'comportement réactif' n'est absolument pas réaliste car les hydrates formés autour des particules de grains de ciment anhydres forment une barrière diffusionnelle qui limite la cinétique de dissolution des phases anhydres. Pour ne pas rencontrer ce problème, le modèle ne tient pas compte de la réactivité des anhydres. A l'exception des $C - S - H$, toutes les phases réactives ont un comportement de type 'dissolution/précipitation'. Les $C - S - H$ peuvent quant à eux, en plus, se décalcifier, par l'intermédiaire de l'introduction dans la base de données réactives d'un $C - S - H$ de rapport C/S égal à 1, 1. Le passage dans une cellule d'un $C - S - H$ de rapport C/S de 1,65 à 1,1 se fait, globalement, par une combinaison linéaire entre ces deux $C - S - H$.

3.3.2.3 Etude de l'évolution de la composition de la solution interstitielle

Dans cette partie, nous présentons l'évolution des profils de concentrations d'espèces en solution. A la suite d'échanges diffusifs d'ions avec l'environnement externe, ici de l'eau pure (dans laquelle la concentration de tous les ions est nulle), les ions présents dans la solution interstitielle diffusent au travers de la matrice

¹car elles sont plus solubles que les autres espèces

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

cimentaire vers la solution aggressive. La figure 3.2 présente, à différents instants de la simulation, les évolutions du pH et de la concentration totale en calcium en solution en fonction de la profondeur dans le matériau. Puisque l'environnement agressif externe est situé à l'abscisse zéro, la zone saine de la matrice cimentaire est à droite et la zone la plus dégradée à gauche.

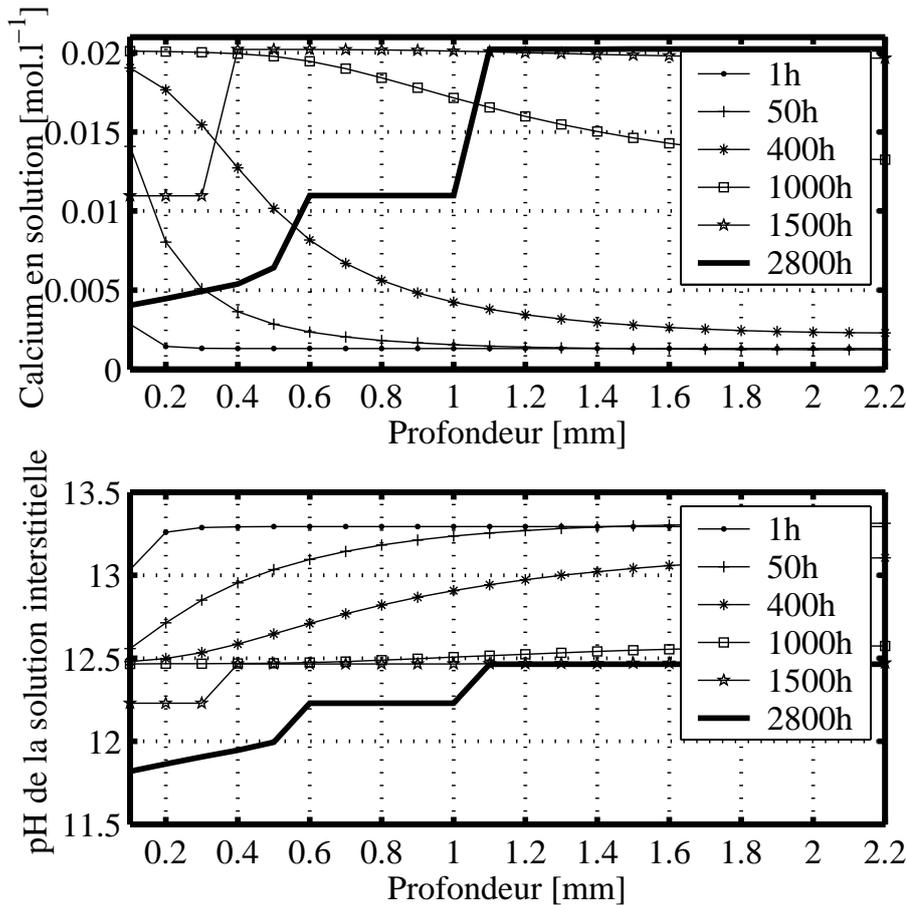


Figure 3.2 – Profils du pH et de la concentration en calcium en solution à différents instants simulés, pour une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0,40$.

Au début de la simulation, la présence d'ions alcalins, sodium et potassium, dans la solution interstitielle en équilibre avec le système $-C-S-H$, *portlandite*, *ettringite*, *monosulfoaluminate*, *gypse* se caractérise par un pH égal à 13,3. Le pH, calculé, est en partie imposé par la teneur en alcalins, ici fixée à 300mmol.l^{-1} , valeur cohérente avec les mesures expérimentales de P. Longuet [7] et D. Rothstein [74]. Le départ des ions vers l'environnement extérieur conduit dans la solution interstitielle à une carence de ces ions, provoquant la dissolution ou la précipitation des phases réactives. Les ions alcalins ne sont pas remplacés car ils se trouvent uniquement en présence sous forme d'ions dans la solution interstitielle. Le départ des ions alcalins conduit par conséquent à l'apparition dans chaque cellule de nouveaux équilibres chimiques, caractérisés par une baisse progressive du pH de la solution et l'augmentation de la concentration du calcium en solution.

Lorsque tous les ions alcalins ont quitté la matrice cimentaire, le nouvel équilibre chimique se traduit par une concentration en calcium en solution proche de 20mmol.l^{-1} et par un pH proche de 12,46. Ces valeurs sont extrêmement proches de l'équilibre de la portlandite, comme nous l'avons précédemment constaté dans le paragraphe 1.3.1.4 et calculé dans le tableau 1.3.

L'augmentation de la concentration du calcium en solution, suite au départ des alcalins, conduit à augmenter le gradient de concentration entre la solution interstitielle et l'environnement extérieur. Ainsi, le flux diffusif de l'espèce calcium est pratiquement multiplié par quinze lorsque la concentration en calcium en solution passe de $1,3\text{mmol.l}^{-1}$ à 20mmol.l^{-1} , ce qui, par conséquent, accélère la dissolution des phases solides contenant l'espèce calcium, et en particulier de la portlandite.

Après un certain nombre de cycles de calcul, nous observons différents profils de concentration séparés par des paliers. Par exemple, de la zone saine vers l'environnement extérieur, la concentration du calcium en solution chute brutalement de 20mmol.l^{-1} à 12mmol.l^{-1} , puis décroît pratiquement linéairement de 6mmol.l^{-1} à 4mmol.l^{-1} . De même, le pH suit une telle évolution. Ainsi, nous constatons l'apparition de zones dans lesquelles la composition de la solution interstitielle est constante.

3.3.2.4 Etude de l'évolution des phases solides

Pour interpréter cette 'zonation' de la composition de la solution interstitielle, nous nous intéressons maintenant à l'évolution des phases solides.

La figure 3.3 présente le profil des espèces solides, tracé au même moment que le dernier profil de la figure 3.2, c'est-à-dire après 115 jours *simulés* par calcul. Nous remarquons que la première chute brutale du pH et de la concentration en calcium est à mettre en relation avec la dissolution totale de la portlandite, à 1mm de profondeur. De même, la position du front de dissolution totale du monosulfoaluminate, à $0,5\text{mm}$ de profondeur, correspond à la seconde baisse, à la fois, du pH, et de la concentration en calcium. Ainsi, nous établissons qu'à une dissolution totale d'une espèce solide correspond une évolution brutale de la composition de la solution interstitielle. Il semble logique que cela soit aussi le cas pour l'apparition d'une espèce solide dans la matrice cimentaire, car cet événement modifie le système réactif et donc son état d'équilibre physico-chimique.

La figure 3.4 présente l'évolution de la profondeur de dissolution totale de la portlandite en fonction de la racine carrée du temps.

Les hypothèses largement formulées dans la plupart des modèles de dégradation unidirectionnelle de matériaux cimentaires consistent à dire que :

- pour une dégradation unidimensionnelle,
 - avec des conditions aux limites et un coefficient de diffusion constants,
 - avec l'existence d'un noyau intact dans le matériau,
- une solution semi-analytique du problème diffusionnel existe, et qu'elle consiste à poser que la profondeur dégradée s'exprime linéairement avec la racine carrée du temps [58, 60, 18].

Dans notre calcul, nous constatons que la profondeur pour laquelle la portlandite s'est totalement dissoute suit *pratiquement* une telle tendance, confirmant

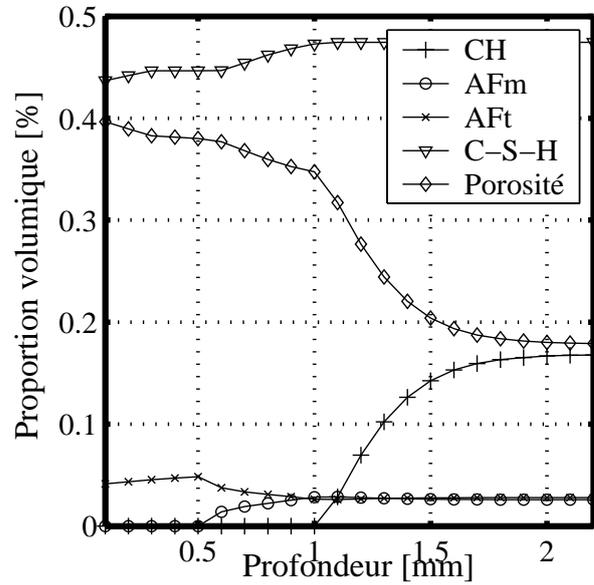


Figure 3.3 – Profil de répartition des phases solides au bout de 115 jours de lixiviation à l'eau pure, pour une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0,40$.

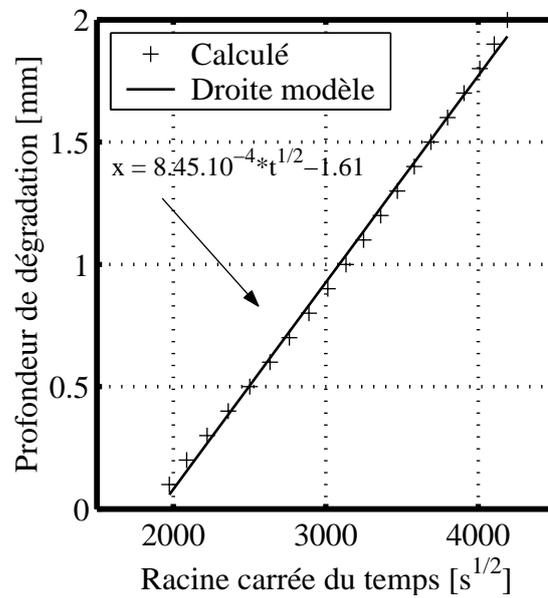


Figure 3.4 – Evolution de la distance du front de dissolution totale de la portlandite en fonction de la racine carrée du temps

ainsi que la cinétique de dégradation est bien régie par un processus diffusionnel. Néanmoins, par rapport à certains modèles tels que le modèle de Gérard [60], nous ne suivons pas une relation *exactement* linéaire car l'hypothèse de constance du coefficient de diffusion n'est pas respectée ; le calcul corrige sa valeur en fonction de l'évolution de la porosité capillaire.

De même, si nous nous intéressons à l'évolution de la quantité totale de portlandite dissoute dans le matériau au cours du temps, donnée expérimentale souvent étudiée pour caractériser les cinétiques de dégradation (figure 3.5), nous remarquons qu'à partir de $t = 30 * 30h$, l'évolution de la quantité de portlandite relarguée devient pratiquement linéaire avec la racine carrée du temps, évolution typique des processus diffusionnels unidirectionnels. Mais ici encore, l'évolution n'est pas exactement linéaire car les coefficients de diffusion ne sont pas constants au cours du temps et au sein du matériau. Ainsi, à cet instant $t = 30 * 30h$, où le régime de dissolution de la portlandite devient pratiquement linéaire avec la racine carrée du temps, correspond le moment où pratiquement tous les alcalins ont quitté la solution interstitielle (voir le profil à $t = 1000h$ de la figure 3.2). Cette constatation est logique puisque à l'instant où les alcalins ont quitté la microstructure, les conditions aux limites du problème diffusionnel deviennent constantes. A ce moment, la concentration du calcium dans la solution interstitielle n'augmente plus, et devient égale à $20mmol.l^{-1}$. Dans ce cas, la simulation se rapproche du 'problème modèle' pour lequel la solution s'exprime en loi racine carrée du temps.

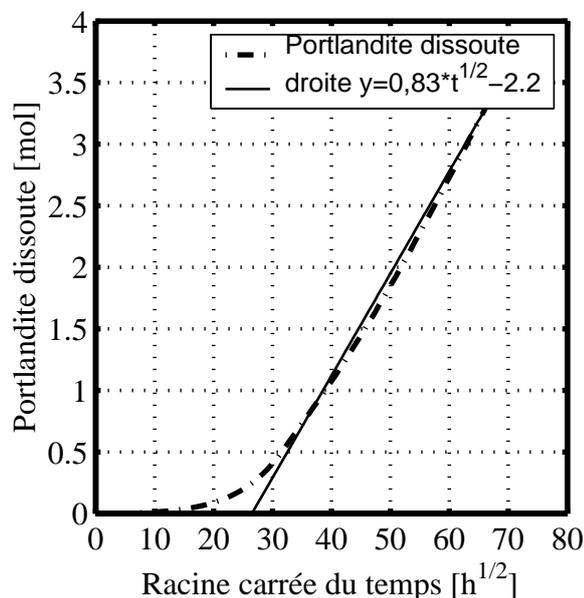


Figure 3.5 – Evolution de la quantité de portlandite relarguée par le matériau en fonction de la racine carrée du temps

La figure 3.6 présente, dans la cellule au contact avec l'environnement agressif, l'évolution des espèces solides et de la porosité en fonction du temps simulé. De cette figure, nous en tirons les observations suivantes :

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

- la première espèce à se dissoudre totalement est la portlandite,
- simultanément à la dissolution de la portlandite se produisent aussi, avec des vitesses beaucoup plus lentes, les dissolutions partielles du monosulfoaluminate et des $C - S - H$ de rapport $C/S = 1,65$, de façon à compenser le départ des ions aluminium, soufre et silice,
- dès que la portlandite est totalement dissoute et pour compenser la demande en ions calcium, la décalcification se produit et conduit à la transformation du $C - S - H$ de rapport $C/S = 1,65$ en $C - S - H$ de rapport $C/S = 1,1$, de volume molaire plus faible,
- pour compenser la demande en calcium, le monosulfoaluminate se dissout aussi, partiellement, ce qui introduit un excès, dans la solution interstitielle, d'ions sulfate, et par conséquent la précipitation d'ettringite,
- lorsque les $C - S - H$ se sont complètement décalcifiés, la cinétique de dissolution du monosulfoaluminate s'accélère, et donc aussi la cinétique de précipitation d'ettringite,
- le monosulfoaluminate est la seconde espèce à se dissoudre totalement.
- la dissolution totale du monosulfoaluminate induit le début de la dissolution de l'ettringite.

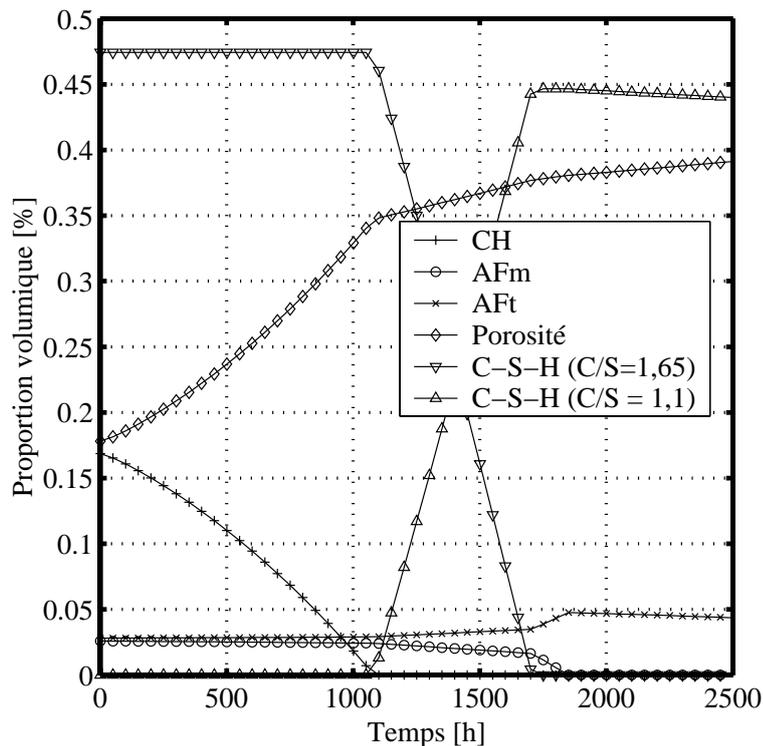


Figure 3.6 – Evolutions en fonction du temps des proportions volumiques des principales phases solides et de la porosité, dans la cellule directement en contact avec la solution agressive

Puisque les concentrations des espèces en solution deviennent très faibles après la dissolution totale de la portlandite puis du monosulfoaluminate, les

gradients de concentration et par conséquent les flux diffusifs deviennent plus faibles et dans la zone la plus dégradée, les vitesses de dissolution ralentissent.

3.3.2.5 Interprétations

L'objectif de cette simulation est d'étudier la phénoménologie des réactions conduisant à la lixiviation d'une matrice cimentaire à l'eau pure. L'étude a porté sur l'observation simultanée des évolutions de la composition de la solution interstitielle et de la composition solide de la pâte de ciment. Sur ces deux points, la première conclusion forte est que le modèle *reproduit la même phénoménologie* que celle reportée dans la littérature. En particulier nous retrouvons la même zonation que F. Adenot a observé et modélisé. Ainsi, nous confirmons par cette étude que la première espèce solide à se dissoudre totalement est la portlandite, suivie par le monosulfoaluminate, puis l'ettringite et enfin les $C-S-H$. Conformément aux études antécédentes, les $C-S-H$ se décalcifient dès que la portlandite s'est totalement dissoute.

Nous constatons aussi que la lixiviation, souvent décrite comme la dissolution progressive des phases contenant du calcium, conduit à la précipitation d'ettringite lors de la dissolution du monosulfoaluminate avec un apport de calcium (provenant d'abord de la portlandite puis de la décalcification des $C-S-H$), ce qui est parfaitement en accord avec des observations expérimentales [58, 18, 2].

La cinétique de dissolution totale de la portlandite suit une loi relativement proche de la classique évolution proportionnelle à la racine carrée du temps. Par contre, nous insistons bien sur le fait que cette cinétique n'est pas *exactement* proportionnelle à la racine carrée du temps, *puisque les coefficients de diffusion évoluent avec le bilan volumique des espèces solides*, ce qui conduit à ne pas être dans le cadre des hypothèses simplificatrices précédemment énoncées dans le paragraphe 3.3.2.4.

Nous remarquons aussi que, contrairement à beaucoup de modélisations, nous n'observons pas de fronts nets de dissolution d'espèce solide, mais plutôt ce que nous désignerons par un *front diffus*, traduisant l'épaisseur du matériau à partir de laquelle la dissolution d'une espèce solide se produit. Plusieurs explications justifient cette constatation.

La principale origine de ces fronts diffus provient de la méthode de résolution numérique. Le calcul découple totalement les phénomènes de transport et de réactions dans un domaine d'étude discrétisé en cellules de taille définie, $100\mu m$.

De cette manière, à partir du profil des concentrations d'une espèce en solution, à un instant donné et à partir d'un équilibre chimique avec toutes les phases solides environnantes, le modèle détermine au pas de temps suivant le nouveau profil des concentrations de cette espèce à partir des lois de diffusion. Généralement, s'il y a eu échange de matière avec l'extérieur, il n'y a plus d'équilibre chimique local après le calcul diffusif. *Plus le pas de temps est grand, plus l'évolution spatiale des profils de concentration l'est aussi.*

Le calcul réactif intervient après le calcul diffusif et redétermine un nouveau profil des concentrations, cette fois-ci à l'équilibre avec les phases solides, par la dissolution ou la précipitation de ces dernières. Autrement dit, plus le pas de temps imposé pour le calcul diffusif est important, plus important est l'écart entre

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

les concentrations calculées après la diffusion et les concentrations à l'équilibre, et donc plus importantes sont les quantités d'espèce solides qui évoluent. En conséquence, *plus le pas de temps pour le calcul diffusif est grand, plus large est le front diffus*. La figure 3.7 illustre l'influence du pas de temps imposé pour le calcul diffusif sur la "forme" du front de dissolution de la portlandite.

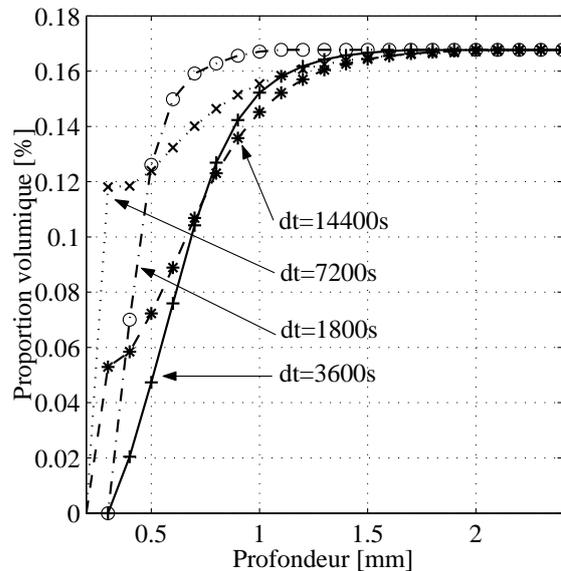


Figure 3.7 – Evolution de la largeur du front de dissolution de la portlandite en fonction du pas de temps imposé pour le calcul diffusif

Dans notre modélisation, le choix de prendre comme incrément temporel 3600s résulte d'un compromis entre le ratio *temps simulé/temps réel de calcul*, stabilité numérique et taille des cellules composant le maillage. En toute rigueur, si nous pouvions nous le permettre (essentiellement en terme de temps d'exécution des calculs), le meilleur compromis possible pour le choix du pas de temps serait le plus faible possible, *avec une taille de cellule la plus faible possible*, pour se rapprocher du cas réel. Autrement dit, il est tout à fait normal dans notre modélisation d'observer des fronts diffus de dissolution, puisqu'elles sont la conséquence de la méthode de résolution numérique.

Néanmoins, il nous semble que, réellement, des fronts parfaitement verticaux de dissolution ne peuvent exister. En effet, puisque la solution interstitielle contient en plus ou moins grande concentration des ions sulfate, aluminium ou silice. Ces ions doivent nécessairement diffuser vers l'environnement extérieur qui ne contient pas ces ions. Certes, les flux diffusifs de ces ions risquent d'être faibles puisque les gradients de concentration le sont aussi, mais néanmoins ils ne sont pas nuls. Par conséquent, *pour compenser le départ de ces ions, nécessairement certaines phases doivent se dissoudre simultanément*. En particulier, nous constatons la dissolution simultanée de portlandite et de monosulfoaluminat dès les premiers instants de la lixiviation. Or des fronts de dissolution verticaux *imposent* la dissolution d'une seule espèce à la fois. Ainsi, il nous semble qu'il ne peut exister que des fronts diffus, conséquence de la diffusion simultanée de plusieurs

espèces distinctes en solution.

Si par contre seule la diffusion des ions calcium était prise en compte, il n'y aurait pas de demande en ions sulfate et donc pas de dissolution de monosulfoaluminate pendant la dissolution de la portlandite, ce qui autoriserait la présence de fronts nets de dissolution. Autrement dit, une des origines des fronts nets de dissolution résulte de la simplification du problème réel, en pilotant la dégradation avec une seule espèce diffusive.

Une seconde origine de cette hypothèse de fronts de dissolution peut être déduite des interprétations d'observations expérimentales, et en particulier d'observations des zones dégradées directement ou à l'aide d'indicateurs colorés. Ces derniers réagissent avec la solution interstitielle dont la composition évolue par fronts nets, comme nous l'observons dans nos simulations.

Néanmoins, mise à part la présence de fronts diffus, nous retrouvons dans notre approche une phénoménologie des dégradations à l'eau pure parfaitement en accord avec les principaux résultats issus de la littérature, à savoir :

- l'espèce solide qui se dissout le plus rapidement est la portlandite, suivie par le monosulfoaluminate, l'ettringite et les $C - S - H$,
- la décalcification des $C - S - H$ intervient dès que la portlandite s'est totalement dissoute,
- la cinétique d'avancement du front de dissolution totale de la portlandite suit une évolution proche de la loi en racine carrée du temps,
- la quantité de portlandite dissoute dans tout le matériau suit aussi une même loi en racine carrée du temps,

dès lors que les alcalins ont complètement diffusé du matériau vers l'environnement externe.

3.3.3 Etude de l'influence du rapport E/C sur le comportement d'une pâte de ciment à l'eau pure

Dans cette étude, nous reprenons les trois microstructures représentant les pâtes de ciment CEM I, à faible teneur en C_3A , à E/C de 0,25, 0,40 et 0,50, utilisées par S. Kamali, sans, cette fois, appliquer la correction de la teneur en hydrates d'aluminates, car ces mêmes microstructures seront par la suite utilisées dans des calculs mécaniques et comparés à ceux effectués par S. Kamali.

Nous nous intéressons à caractériser l'influence du rapport *eau/ciment* sur les cinétiques de dissolution de la portlandite et d'évolution de la porosité capillaire. Dans nos simulations, nous n'incorporons pas d'alcalins au sein de la solution interstitielle, et l'environnement externe est de l'eau pure. Ne pas incorporer d'ions alcalins dans la solution poreuse pour nos simulations revient, dans un cadre expérimental, à conserver dans un volume suffisamment important rempli d'eau de chaux et suffisamment longtemps, des échantillons de pâte de ciment avant de déclencher la lixiviation.

La figure 3.8 retranscrit l'influence du rapport E/C sur la cinétique de dissolution totale de la portlandite. Elle présente l'évolution de l'épaisseur dégradée-front de dissolution totale de la portlandite- en fonction de la racine carrée du temps et pour les trois microstructures étudiées, de rapport E/C variant de 0,25

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

à 0,50. Nous remarquons que pour les trois matrices cimentaires modélisées, la cinétique de dissolution suit une tendance assez proche d'une loi en racine carrée du temps. Cependant, la cinétique s'accélère au cours du temps ce qui est logique car le coefficient de diffusion au sein des cellules augmente avec la porosité capillaire, et donc avec la quantité d'espèces solides dissoutes. En particulier, l'augmentation du coefficient de diffusion est d'autant plus importante que la porosité a dépassé le seuil de percolation de 17%, ce qui est le cas pour les microstructures à E/C de 0,40 et 0,50 mais pas initialement le cas pour celle à $E/C = 0,25$ (tableau 3.1). Il est donc logique que l'écart, pour l'avancement du front de dissolution totale de la portlandite, avec la loi modèle en racine carrée du temps, soit le plus important pour le plus grand rapport E/C .

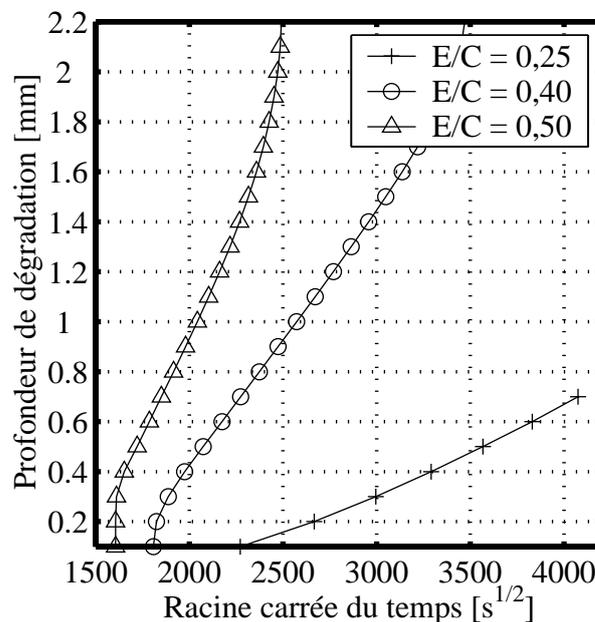


Figure 3.8 – Evolutions de la profondeur de dissolution totale de la portlandite au cours du temps, pour les trois microstructures à rapports E/C différents

Pour la microstructure à E/C le plus faible, le calcul a été effectué jusqu'à 5000 cycles de diffusion/réactions (soit 5000 heures 'simulées), l'épaisseur totale dégradée est de 0,7 mm alors que celle-ci est atteinte respectivement au bout de 1400 et 900 cycles pour les microstructures à $E/C = 0,40$ et $E/C = 0,50$. Nous retrouvons ainsi que le rapport E/C est un facteur prépondérant dans les cinétiques de lixiviation de la chaux, tel que l'a observé S. Kamali [18].

De la même manière, d'après la figure 3.9, la quantité de portlandite relarguée au cours du temps pour les trois rapports E/C suit aussi une tendance similaire à l'évolution des fronts de dissolution. Après un intervalle de temps que nous pouvons désigner d'*initiation*, l'évolution devient pratiquement proportionnelle à la racine carrée du temps. En comparant cette figure à la figure 3.8, ici encore l'instant d'initiation correspond à l'instant où les alcalins ont pratiquement complètement diffusé hors de la matrice cimentaire et où la portlandite s'est totalement dissoute dans la première cellule.

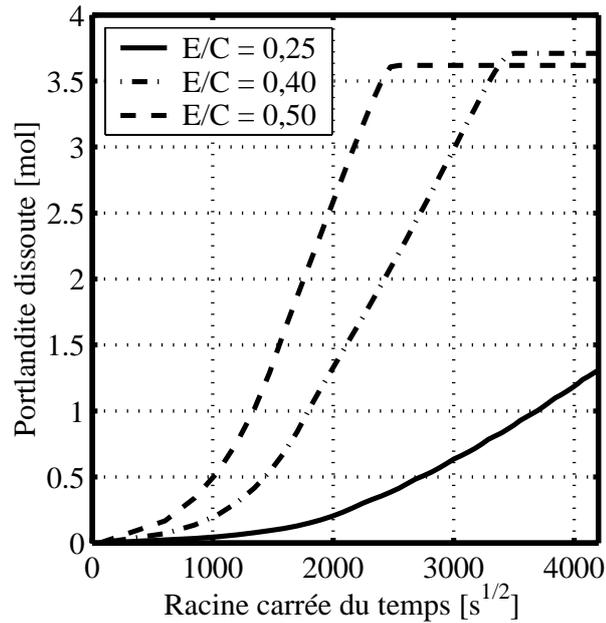


Figure 3.9 – Evolutions de la quantité de portlandite relarguée au cours du temps, pour les trois microstructures à rapports E/C différents

3.3.4 Conclusions sur les simulations à l'eau pure

Notre approche ne considère que les phases hydratées, composant la pâte de ciment. Les microstructures générées par le modèle CEMHYD3D du NIST comportent, quant à elles, une quantité non négligeable de phases anhydres résiduelles, du fait de l'arrêt volontaire du processus 'd'hydratation' du ciment lorsque le taux de portlandite atteint la valeur expérimentale obtenue par des analyses ATD/TG [18]. D'après le tableau 3.1, les proportions volumiques en anhydres atteignent 24,7%, 10,8% et 5,4%, respectivement pour les rapports eau/ciment de 0,25, 0,40 et 0,50. Il semble donc logique, et en particulier pour les rapports eau/ciment faibles, que l'influence des composés anhydres doit être prise en compte. Celle-ci nécessite un développement particulier qui sera abordé dans le chapitre suivant.

Si nous comparons nos résultats aux études expérimentales ou modélisations de matériaux totalement hydratés, nous retrouvons la phénoménologie 'habituelle' : de la zone saine à la zone la plus dégradée, c'est à dire la plus proche de l'environnement extérieur agressif. Nous retrouvons ainsi que les espèces solides qui se dissolvent sont, d'abord la portlandite, puis le monosulfoaluminate et ensuite l'ettringite. Les cinétiques de dégradation sont majoritairement contrôlées par les processus diffusionnels, et peuvent être séparées en trois phases : départ des alcalins de la solution interstitielle, dissolution de la portlandite et enfin dissolution des sulfoaluminates et décalcification des $C - S - H$.

L'influence de la composition de la pâte de ciment, et en particulier de son rapport eau/ciment, sur la cinétique, est aussi bien retranscrite dans cette approche. Nous retrouvons que l'évolution de la porosité capillaire, liée au rapport

E/C , est un facteur prédominant dans l'évolution des dégradations. Les cinétiques de quantité d'espèces relarguées ou d'évolution des fronts totaux de dissolution suivent bien des lois d'évolution assez proches des solutions simplifiées exprimées avec la racine carrée du temps. Nous remarquons d'ailleurs la limite de ces lois simplifiées puisque l'évolution des coefficients de diffusion se traduit par l'établissement d'un écart -croissant si le coefficient de diffusion augmente et inversement- par rapport à cette loi modèle.

Cette étude met en évidence la bonne conception de la modélisation puisqu'elle confirme à la fois qualitativement et quantitativement des essais expérimentaux, relatifs au comportement d'une pâte de ciment lixiviée à l'eau pure. Dans l'étude qui suit, nous nous intéressons au comportement d'une pâte de ciment Portland lixiviée par une eau minéralisée .

3.4 Etude du comportement d'un ciment CEM I à l'eau minéralisée

Par rapport à l'eau pure, l'eau minéralisée comporte, à différentes concentrations, des ions dont certains ne sont pas présents dans la solution interstitielle d'une pâte cimentaire après hydratation comme des ions carbonate ou des ions chlore. Des essais expérimentaux [14, 18] ont montré des dégradations différentes de celles observées en eau pure. Le tableau 3.3 donne la composition de l'eau minéralisée utilisée par S. Kamali [18].

Tableau 3.3 – Composition de l'eau minéralisée utilisée pour les essais expérimentaux de S. Kamali [18] [$mg.l^{-1}$]. La valeur du pH est un résultat de calcul effectué par PHREEQC à partir des concentrations totales des espèces données dans le tableau

Ca	Si	Mg	Na	K	Cl	SO ₃	CO ₃	pH
11,5	31,7	8,0	11,6	6,2	13,5	8,1	71	9,2

S. Kamali rapporte, à la suite de ses essais expérimentaux, des épaisseurs dégradées beaucoup plus faibles que pour les mêmes matériaux, et dans les mêmes conditions d'essais, mais soumis à une agression à l'eau pure. La variation d'épaisseur pour le ciment CEM I à E/C de 0,40 atteint un facteur de cinq (0,3mm au lieu de 1,5mm). L'observation microscopique a montré la présence d'une couche protectrice et dense de calcite à la surface des pâtes de ciment. Cette couche a pour origine la présence des ions carbonate qui se combinent aux ions calcium, issus majoritairement de la dissolution de la portlandite mais aussi provenant directement de la solution d'eau minéralisée.

Pour pouvoir reproduire correctement cet effet de refermeture de la porosité en surface, la loi de D.P. Bentz et E.J. Garboczi [70], mettant en relation la diffusivité relative et la porosité capillaire ne suffit pas. En effet, cette loi ne tient pas compte de la répartition spatiale des phases au sein de la microstructure du NIST. Autrement dit, d'après cette loi, une imperméabilisation de la paroi de la

cellule n'est possible que si toute la porosité comprise dans cette cellule est complètement comblée par des précipitations de phases solides. Il est donc nécessaire d'étendre cette relation pour prendre en compte d'une manière ou d'une autre la précipitation en surface d'espèces solides, telles que la calcite, et dans le but d'étudier des solutions agressives un peu plus complexes que l'eau pure.

Notre idée est d'ajouter un terme adimensionnel qui puisse retranscrire l'imperméabilisation partielle de la surface de la cellule directement au contact avec la solution agressive. Les espèces solides pouvant précipiter dans notre modèle de transport réactif sont principalement la calcite et la brucite (hydroxyde de magnésium), qui se forment à la surface, au contraire de l'ettringite secondaire qui précipite 'en volume'. L'expression proposée pour ce terme adimensionnel est le suivant :

$$Imp = \frac{h * S - V_{surface}}{h * S}, \quad (3.1)$$

où $V_{surface}$ est le volume de calcite et de brucite qui a précipité, en surface, S est la surface d'échange de la cellule, soit $100\mu m * 100\mu m$ et h l'épaisseur considérée de la couche d'espèces précipitées nécessaire à l'imperméabilisation totale de la surface d'échange entre la première cellule et l'environnement extérieur. Dans ces conditions, la relation coefficient de diffusion/porosité capillaire pour la première cellule de pâte de ciment au contact de l'environnement externe s'exprime par :

$$\frac{D}{D_0} = Imp * \left[\frac{0,004}{\beta} + \frac{0,03}{\beta} \phi^2 + (\phi - 0,17)^2 H(\phi - 0,17) \right], \quad (3.2)$$

L'épaisseur estimée de la couche de calcite lors des essais expérimentaux de S. Kamali était d'environ trois microns. Nous prenons cette valeur comme épaisseur h pour imperméabiliser la paroi dans la relation 3.1.

La variable d'imperméabilisation Imp peut varier entre zéro et un. La valeur un correspond à l'absence de produits précipités en surface, et la valeur zéro correspond au contraire à l'imperméabilisation totale. Nous considérons, par hypothèse, que l'évolution de cette variable est linéaire, en supposant qu'elle retranscrit qualitativement la réduction de surface effective d'échange entre la cellule de pâte de ciment et celle de l'environnement externe. Elle ne peut *a priori* avoir de valeur négative puisque la cinétique d'échange de matière doit s'arrêter dès lors que la surface est totalement imperméable.

La figure 3.10 présente, dans la première cellule, l'évolution du volume des principaux hydrates dans la première cellule, en fonction du temps. Par la présence de sulfates dans l'eau minéralisée, et en présence d'ions calcium provenant de la dissolution de la portlandite, le monosulfoaluminate se dissout très rapidement pour former de l'ettringite. Lorsque la portlandite a totalement disparu dans la première cellule, la décalcification se met en place. L'arrivée d'ions silice provenant de l'eau minéralisée tend à faire précipiter une petite quantité de $C - S - H$. Simultanément à ces phénomènes, la formation de brucite et de carbonate de calcium se produit, à partir des ions magnésium et carbonate issus de l'eau minéralisée. Lorsque la proportion volumique de ces deux phases atteint la

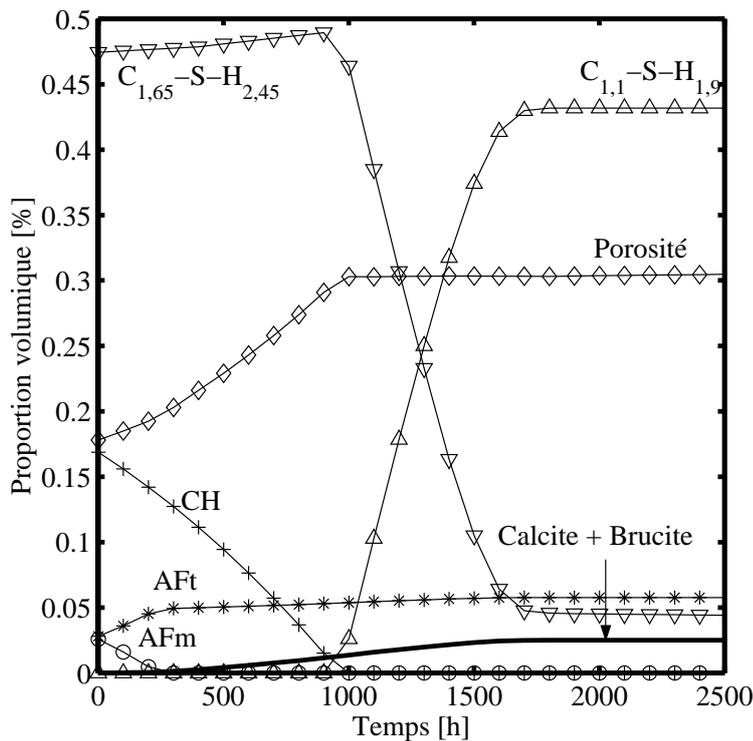


Figure 3.10 – Evolutions dans le temps des proportions volumiques des principaux hydrates, dans la première cellule, dans le cas d'une eau minéralisée et pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$

valeur de 3%, les quantités d'espèces solides n'évoluent plus et le processus de dégradation est alors complètement arrêté.

La figure 3.11 présente, au moment où la réaction de dégradation s'est stoppée, le profil des espèces solides en fonction de l'épaisseur du matériau. La profondeur de dissolution totale de la portlandite est de 0,4 millimètre, soit une valeur proche des essais expérimentaux de S. Kamali (0,3mm). Cependant, la zone dégradée va plus loin que la simple dissolution totale de la portlandite puisqu'il y a une évolution de la microstructure sur une épaisseur de pratiquement un millimètre, avec les dissolutions du monosulfoaluminate et de la portlandite pour former de l'ettringite.

La figure 3.12 présente, pour les trois ciments à différents rapports E/C , la quantité de portlandite relarguée lors du processus de lixiviation à l'eau minéralisée, et en particulier de la portlandite. Les quantités relarguées sont bien inférieures à celles lors des simulations à l'eau pure, ce qui est tout à fait logique puisque les processus de dégradation des pâtes de ciment à l'eau minéralisée sont limités par l'imperméabilisation de la surface d'échange.

3.4.1 Conclusions sur la simulation à l'eau minéralisée

Cette étude, effectuée sur un ciment CEM I à rapport E/C de 0,40, illustre l'influence forte des ions présents dans l'environnement agressif sur les cinétiques

3.4. Etude du comportement d'un ciment CEM I à l'eau minéralisée

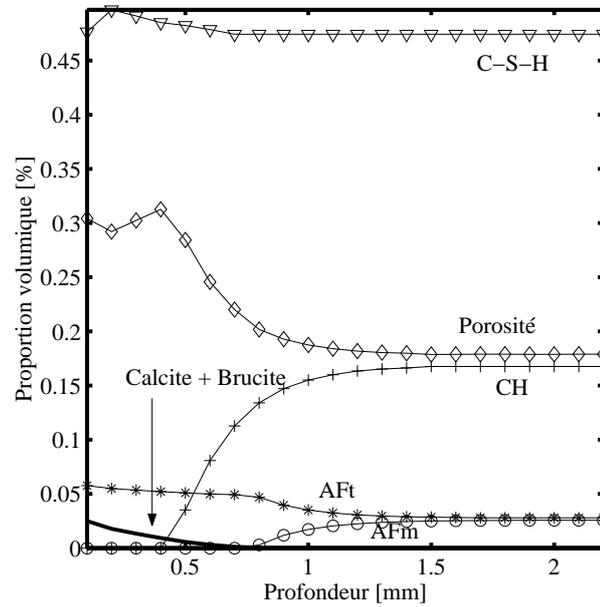


Figure 3.11 – Profil d'espèces solides pour un ciment CEM I à rapport E/C de 0,40 soumis à de l'eau minéralisée, lorsque la réaction s'est stoppée suite à la précipitation en surface de brucite et de carbonate de calcium

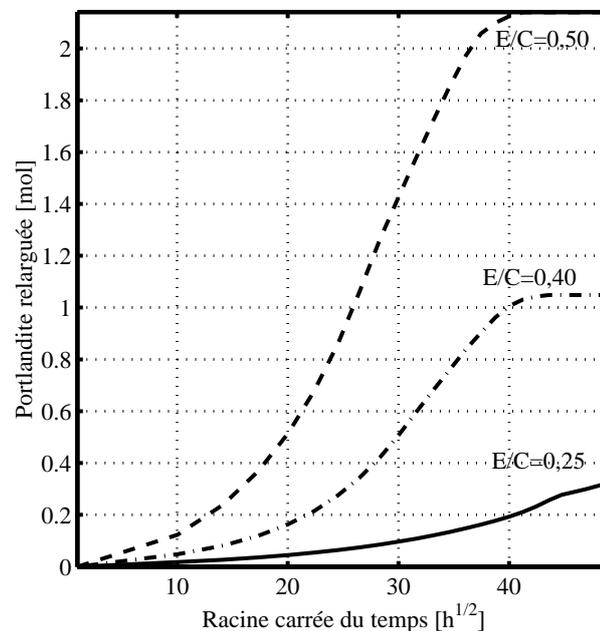


Figure 3.12 – Quantité de portlandite relarguée, en fonction de la racine carrée du temps, pour un ciment CEM I soumis à de l'eau minéralisée

de dégradation pour la lixiviation. L'apport par l'extérieur, même faible, d'ions sulfate, suffit pour provoquer très rapidement la conversion du monosulfoaluminate en ettringite, simultanément à la dissolution de la portlandite. La cinétique de dégradation se trouve fortement ralentie à cause de l'imperméabilisation de surface d'échange avec l'extérieur, suite à la formation de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium. Nous avons ainsi retrouvé une épaisseur dégradée très proche des mesures de S. Kamali (0,4mm au lieu de 0,3mm), en calant l'épaisseur de la couche imperméabilisante sur la valeur mesurée par S. Kamali (3 microns).

3.5 Comportement à l'eau de mer d'un ciment Portland

3.5.1 Présentation des interactions de l'eau de mer sur des matériaux à matrice cimentaire

Les environnements maritimes sont parmi les milieux naturels les plus agressifs vis-à-vis des matériaux à matrice cimentaire. En terme de composition chimique, par exemple, la présence d'ions étrangers à la solution interstitielle, tels que les ions chlore ou magnésium peut conduire à la formation de précipités, la dissolution ou la modification de la structure de certaines phases, au sein de la matrice cimentaire. A l'échelle de structures en béton armé, des risques de corrosion des armatures sont à considérer, à la suite de la pénétration d'ions chlore ou d'un abaissement du pH de la solution interstitielle.

A ces agressions d'origines chimiques, l'eau de mer est source, pour un matériau cimentaire, d'agressions physiques et mécaniques. La houle et les vagues sont des sollicitations mécaniques qui peuvent abraser la surface de la structure en béton. L'alternance des marées provoque, dans la zone de marnage, des cycles de mouillage/séchage. Des organismes tels que les algues peuvent se fixer et altérer la surface du matériau.

P.K. Mehta a proposé un schéma (figure 3.13, [75]) qui illustre, pour une pile de pont en eau de mer, les différentes attaques et les différents états de dégradation associés en fonction de l'endroit considéré. La pile de pont est décomposée en trois zones :

- la zone constamment immergée,
- la zone de marnage,
- la zone émergée.

Dans la zone immergée, le matériau béton est constamment saturé. L'agression chimique due à l'eau de mer y est prépondérante. Cette zone se caractérise par une évolution importante de la microstructure de la pâte de ciment. En particulier, il se forme à la surface du matériau des couches de carbonates de calcium (calcite et aragonite) et d'hydroxyde de magnésium, qui ont tendance à imperméabiliser la paroi. Plus en profondeur, sur une épaisseur plus ou moins importante le matériau subit une attaque sulfatique.

Dans la zone de marnage, puisque le matériau est partiellement soumis à l'eau

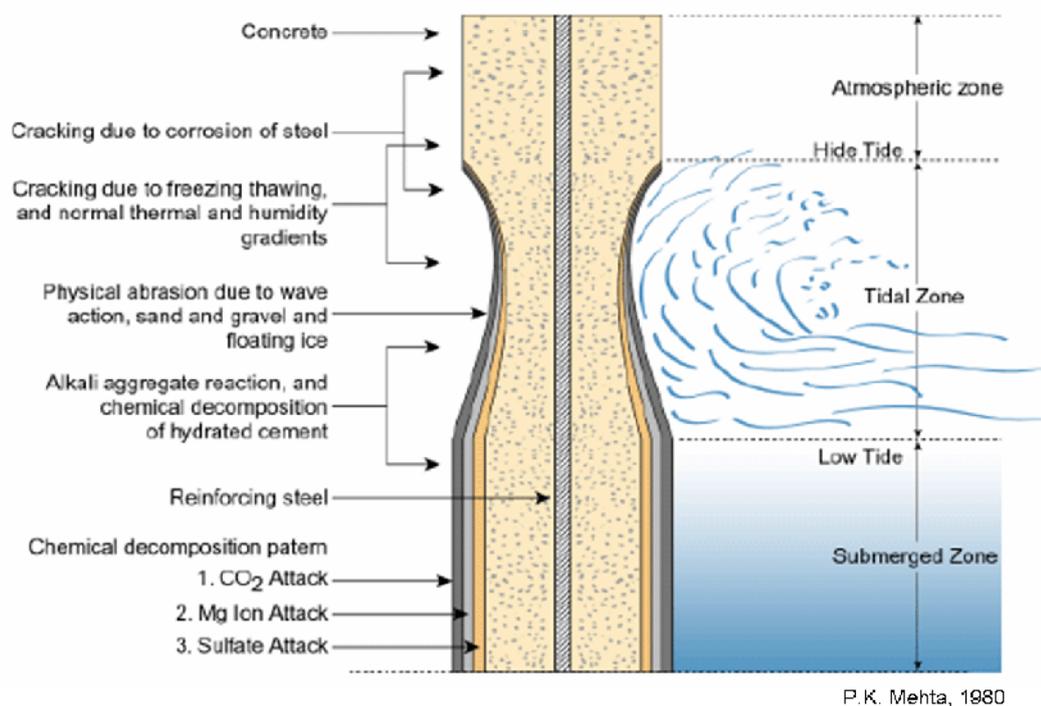


Figure 3.13 – Représentation des différents états de dégradation d'une pile de pont exposée à l'eau de mer, d'après P.K. Mehta [75]

de mer, les couches protectrices de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium ont une épaisseur plus faible. Le matériau est soumis à une agression mécanique provoquée par les vagues, et par des cycles de mouillage/séchage, ce qui se traduit par l'apparition de fissures et par une abrasion de la surface. Lorsque les ions chlore atteignent les armatures de béton armé, il y a un risque de corrosion de ces armatures et par conséquent de fissuration du béton.

En partie totalement émergée, le matériau est soumis aux embruns et par conséquent à une alternance de cycles de séchage/humidification, initiant la corrosion des armatures en béton armé qui induisent une fissuration du matériau. La figure 3.14 montre une structure en béton armé, soumise aux embruns, pour laquelle tous les poteaux en béton armé sont fissurés et, à certains endroits, les armatures sont visibles et fortement corrodées.

3.5.2 Caractérisations expérimentales de mortiers et pâtes de ciment soumis à l'eau de mer

Par rapport à des études de lixiviation à l'eau pure, par exemple, l'étude du comportement à l'eau de mer de matériaux à matrice cimentaire présente plus de difficultés, notamment à cause de la multiplicité des cas de dégradation à considérer et de l'effet couplé de ces agressions.

L'eau de mer peut être vue sous l'aspect d'un électrolyte. La teneur en espèces dissoutes est très importante, et sa composition est variable d'une région à

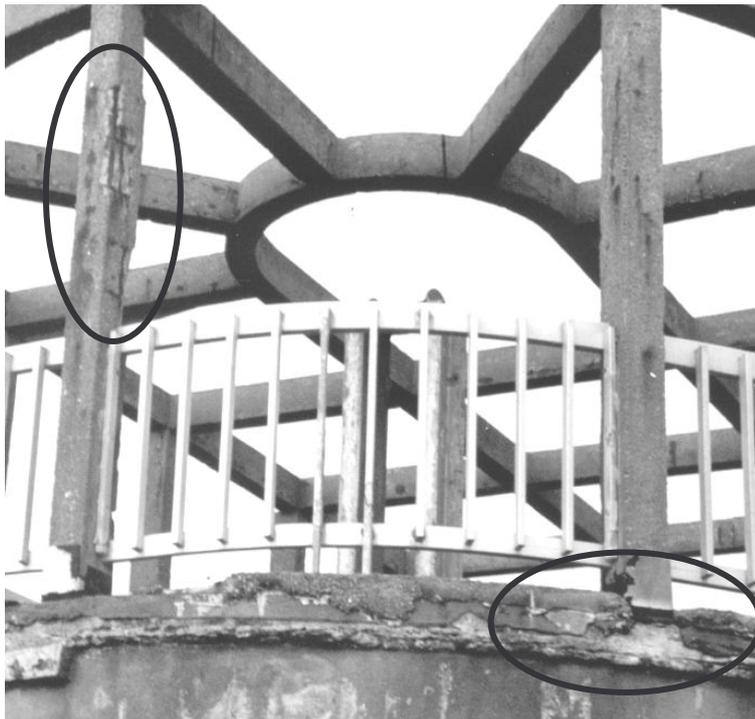


Figure 3.14 – Détail d'une structure en béton armé, fortement corrodée construite dans les années 1960, sur le fronton d'un bord de mer au Sud-Ouest de la France, et soumise aux embruns.

une autre dans le monde. Si l'on ne s'intéresse uniquement qu'aux agressions chimiques, de telles différences en composition chimique conduisent nécessairement à des dégradations différentes (en terme notamment d'amplitude et de cinétique). De plus, les conditions physiques liées aux marées et aux vagues interviennent à une grande échelle dans les dégradations observées.

De ce fait, la plupart des études expérimentales en laboratoire du comportement de matériaux à matrice cimentaire à l'eau de mer se regroupent en deux catégories :

- des essais d'immersion totale ou partielle de matériaux (pâtes ou mortiers principalement), dans une solution de composition proche d'une eau de mer donnée [63, 76], dans des conditions stationnaires, pour ne caractériser que les phénomènes chimiques sur le matériau,
- des prélèvements de matériaux dégradés *in situ* [77].

La photo de la figure 3.15 a été prise sur le port de La Rochelle, en 1974. Elle présente des échantillons de mortiers déposés dans la zone de marnage, au pied de la tour Saint Nicolas. Les mortiers, cubes de 40cm de côté, ont été déposés dès 1904 et jusqu'à 1960. Ils diffèrent essentiellement par leur dosage en ciment (variant de 300 à 600kg/m³) et par la nature du ciment utilisé (Ciment Portland Artificiel (CPA), aux laitiers, chaux hydraulique, alumineux fondu...). Mis à part les échantillons comportant du ciment alumineux fondu (déposés en 1960), les mortiers ont tous été gâchés à l'eau de mer.

Visuellement, tous les mortiers n'ont pas le même état de dégradation. La fi-

Figure 3.16 à gauche présente des échantillons, tous immergés entre 1905 et 1911. Certains matériaux, comme les mortiers à la chaux hydraulique (repérés par H dans la figure 3.16) sont assez érodés, alors que les mortiers aux ciments artificiels maritimes (X) et Portland artificiel indécomposable (Δ) ont bien mieux résisté. Pour certains mortiers à base de CPA contenant du C_3A , des fissures ou des éclatements ont apparu assez rapidement (figure 3.16 à droite).

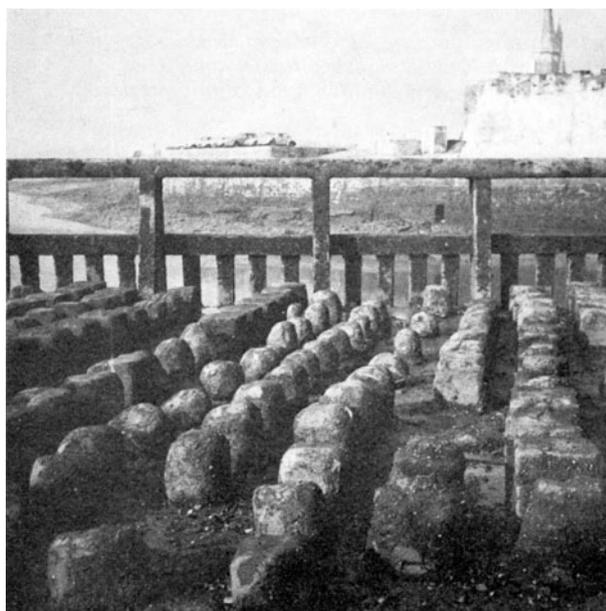


Figure 3.15 – Échantillons de mortiers à différents états de dégradation, au pied de la tour Saint Nicolas, dans la zone de marnage du port de la Rochelle [77]

Ces inspections visuelles ont permis de définir que globalement, pour un ciment donné, les mortiers les plus résistants sont ceux plus fortement dosés en ciment. Les ciments pouzzolaniques ou aux laitiers ont bien mieux résisté que les ciments Portland.

La figure 3.17 présente la répartition des éléments calcium et magnésium, établis à l'aide d'une microsonde électronique sur des sections polies de deux pâtes de ciments portland avec deux teneurs différentes de C_3A , et après six mois d'exposition à l'eau de mer. Les zones claires correspondent à des teneurs importantes de l'élément considéré. L'échantillon à forte teneur en C_3A est fortement fissuré, alors que le ciment à faible teneur en aluminates a bien résisté. Les analyses du calcium et du magnésium pour les deux ciments révèlent la présence de deux couches superficielles, de carbonate de calcium à l'extérieur et d'hydroxyde de magnésium. L'épaisseur totale de ces deux couches est d'environ $60\mu m$. Ces deux couches contribuent à imperméabiliser la paroi, ce qui réduit d'autant les échanges ioniques entre l'eau de mer et la solution interstitielle, et par conséquent limitent les dégradations. Ces deux couches ont suffisamment protégé le ciment à faible teneur en C_3A mais par contre, pour l'autre ciment, ce n'est pas le cas. Les analyses du calcium montrent que pour ce ciment, contrairement au ciment à faible teneur en C_3A , la répartition du calcium n'est pas homogène, ce

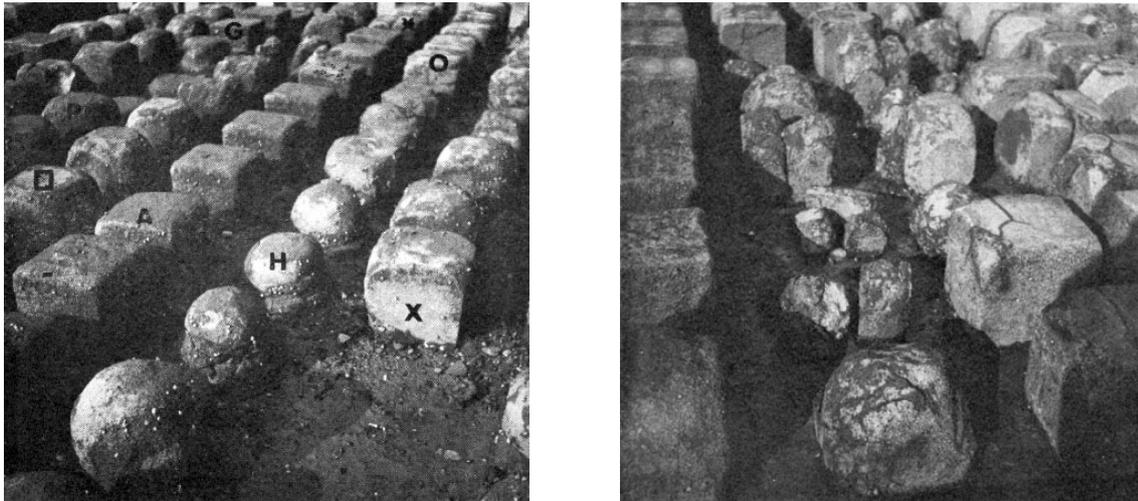


Figure 3.16 – Détails des états de dégradation de différents matériaux dégradés [77]. A gauche, des mortiers immergés entre 1905 et 1911, plus ou moins érodés, à droite des mortiers à base de CPA, fortement fissurés, voire éclatés

qui traduit une évolution de la microstructure, et en particulier des $C - S - H$. L'analyse du magnésium révèle par ailleurs, pour ce ciment à forte teneur en C_3A une plus grande 'pénétration' du magnésium dans la matrice cimentaire, et en particulier la formation de $M - C - S - H$ à partir des $C - S - H$ initiaux. La fissuration constatée est due à l'ettringite, qui a précipité à la suite de la diffusion dans la matrice rigidifiée d'ions sulfate provenant de l'eau de mer, après réaction avec les particules de C_3A qui ne s'étaient pas totalement hydratées.

La figure 3.17 illustre donc la phénoménologie des dégradations que l'on peut attendre pour un ciment Portland lors d'une exposition à l'eau de mer. La présence d'ions magnésium et d'ions carbonates dans l'eau de mer conduit à la formation de deux couches imperméabilisantes et protectrices de carbonate de calcium (*calcite* et *aragonite*) et d'hydroxyde de magnésium, la *brucite*, à la surface du matériau. Ces précipitations de surface sont similaires, aux épaisseurs près, aux observations constatées sur des pâtes de ciment soumises à une eau minéralisée, car cette solution contient ces mêmes ions, à des concentrations plus faibles. A ces effets protecteurs est opposée la précipitation d'ettringite, à partir des ions sulfate dans l'eau de mer, et grâce à la présence de C_3A anhydres, mais aussi de monosulfoaluminate de calcium, dans la matrice cimentaire. La résistance ou non d'un ciment dans un environnement d'eau de mer est alors le résultat de la compétition entre les précipitations *surfiques* et *protectrices* de brucite, de calcite et d'aragonite, et la précipitation *volumique* et *expansive* d'ettringite.

3.5.3 L'eau de mer, du point de vue chimique

Suivant les régions du monde, l'eau de mer peut avoir des compositions chimiques différentes. Elle se caractérise généralement par une grande concentration de sels dissous. La *salinité* peut varier de $10g.l^{-1}$ dans la mer Baltique, à $40g.l^{-1}$ dans la mer Rouge, voire pratiquement $400g.l^{-1}$ dans les mers Caspienne

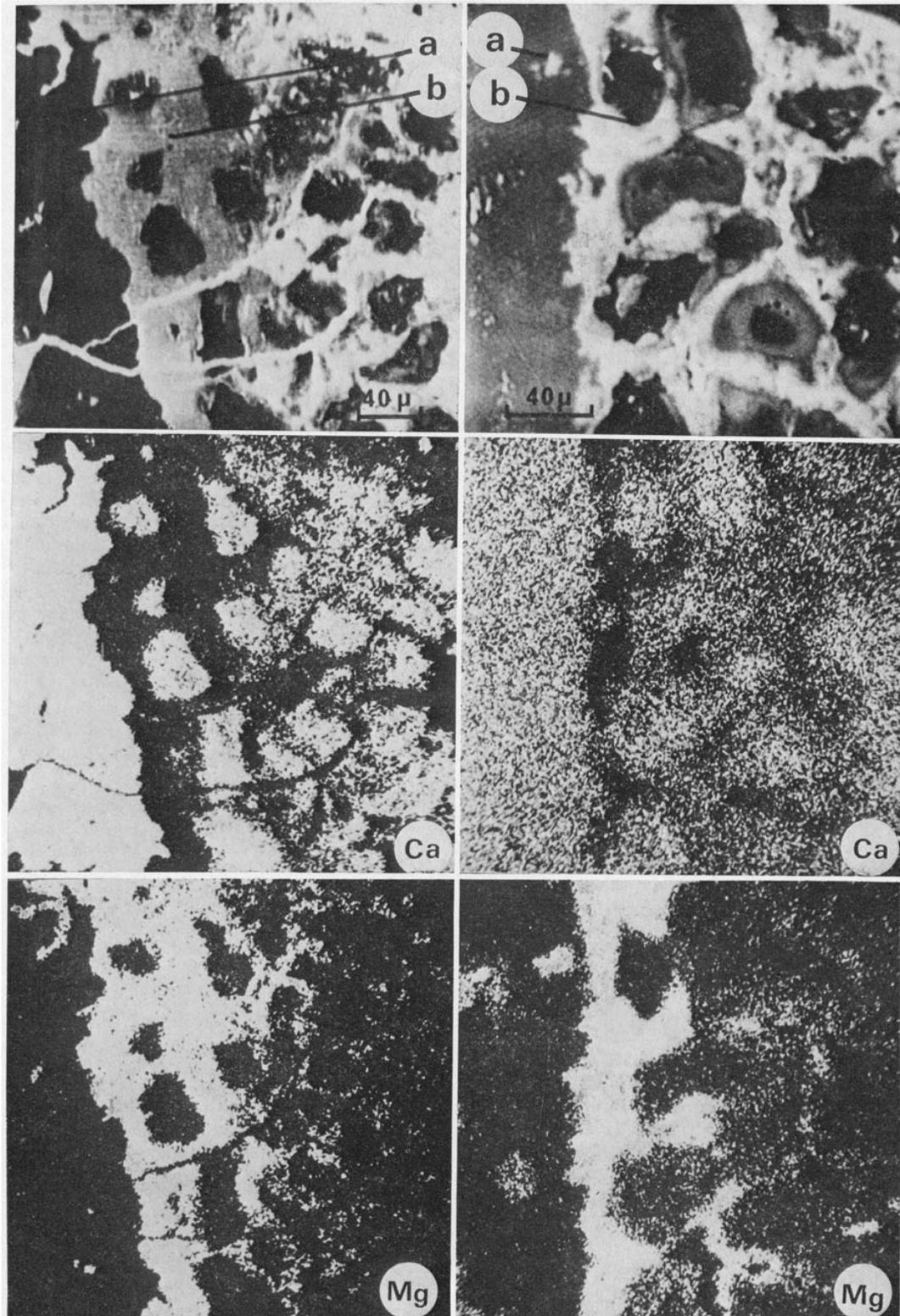


Figure 3.17 – Profils à la microsonde électronique sur des sections polies de pâtes de ciment après six mois d’immersion en eau de mer [78]. La colonne de gauche correspond à un ciment à forte teneur en C_3A et celle de droite à un ciment à faible teneur en C_3A

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

et Morte. Plus proche de nous, l'océan Atlantique a une salinité proche de $35g.l^{-1}$ et la mer Méditerranée $40g.l^{-1}$.

Les sels dissous qui composent l'eau de mer sont généralement :

- le chlorure de sodium ($NaCl$), qui est prépondérant,
- le chlorure de magnésium ($MgCl_2$),
- le sulfate de magnésium ($MgSO_4$),
- le sulfate de calcium ($CaSO_4$),
- le chlorure de calcium ($CaCl_2$),
- le carbonate de potassium ($KHCO_3$).

Pour les simulations que nous effectuons, nous considérons une solution agressive dont la composition chimique est très proche de celle de l'eau de mer dite *standard* et de la composition proposée par T.R. Wilson [79]. La composition de notre solution agressive est donnée dans le tableau 3.4. L'eau de mer *standard*, définie au laboratoire, est prélevée dans l'océan Atlantique Nord et sa salinité ainsi que la teneur en chlore sont corrigées en laboratoire pour avoir exactement les valeurs respectives de $35g.l^{-1}$ et $19,374g.l^{-1}$ [80].

Le tableau 3.4 montre que la composition d'une eau de mer est très différente de la solution interstitielle d'une pâte de ciment Portland. Comme pour la lixiviation à l'eau pure, à cause de ces différences de composition, des échanges ioniques vont se mettre en place. L'arrivée dans la matrice cimentaire d'ions étrangers tels que les ions magnésium ou carbonates conduit à la formation de nouvelles espèces, tandis que l'augmentation de la concentration d'ions déjà présents tend à sursaturer la solution interstitielle et par conséquent à précipiter des espèces solides dans un milieu rigide.

Tableau 3.4 – Concentrations totales des espèces présentes dans l'eau de mer pour nos simulations. Le pH correspondant est égal à 8,8 par calcul avec PHREEQC

Espèce	Concentration [$mmol.l^{-1}$]
Chlore	565,70
Sodium	485,40
Magnesium	55,07
Sulfates	29,26
Calcium	10,66
Potassium	10,58
Carbonates	2,41
Silice	0,074

3.5.4 Présentation des simulations

Les analyses à la microsonde ont mis en évidence une évolution forte de la microstructure, par la formation de composés en surface et en volume, dans la matrice cimentaire. L'objectif que l'on se fixe dans nos simulations est de comprendre l'évolution de cette microstructure, de l'état sain, jusqu'à un certain degré de dégradation, en présence d'eau de mer. Puisque cette solution est composée de nombreux sels dissous, il est évident que des compétitions entre les espèces

disponibles vont se mettre en place. Nous proposons donc d'étudier dans un premier temps, indépendamment, l'influence de chaque sel dissous sur le même matériau *référence*, puis d'envisager l'effet des compétitions entre espèces, par l'intermédiaire de l'étude de l'eau de mer.

Les études présentées ci-après concernent donc les solutions agressives suivantes :

- une solution de chlorure de sodium,
- une solution de sulfate de magnésium,
- une solution de chlorure de magnésium,
- une solution comportant des ions carbonates,
- une solution d'eau de mer, de composition présentée dans le tableau 3.4.

Le matériau qui nous sert de référence est le ciment CEM I à rapport E/C de 0,4, qui a déjà été préalablement utilisé pour les simulations de lixiviation. La composition du squelette solide est donnée dans le tableau 3.1. Les espèces réactives prises en compte pour les calculs réactifs sont celles rappelées dans le tableau 2.1, à l'exception des composés anhydres, dont l'influence n'est pas considérée dans ces simulations à l'eau de mer.

3.5.4.1 Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution de chlorure de sodium

Le chlorure de sodium représente 75% à 85%, respectivement pour l'Océan Atlantique et la mer Méditerranée, de la salinité d'une eau de mer. Par sa prépondérance dans un tel environnement naturel, cette solution est très souvent étudiée. De plus, les ions chlore, s'ils atteignent et à une concentration suffisante [81, 82] les armatures de béton armé, peuvent initier leur corrosion.

Pour notre première simulation, nous considérons une solution dosée à 0.1 mol.l^{-1} de chlorure de sodium. Les concentrations de toutes les autres espèces en solution sont prises égales à zéro.

La figure 3.18 illustre l'influence d'une solution de chlorure de sodium sur une pâte de ciment Portland. La phénoménologie de dégradation de la matrice solide est globalement similaire à la lixiviation, si ce n'est que les ions chlore et sodium perturbent les équilibres chimiques déjà en place.

La diffusion d'ions chlore au sein de la matrice cimentaire provoque la dissolution du monosulfoaluminate et la formation de *chloroaluminate de calcium* (aussi désigné par *sel de Friedel*). Cette transformation s'accompagne par la libération dans la solution interstitielle d'un ion sulfate. Tant qu'il reste du monosulfoaluminate de calcium, les ions sulfate libérés réagissent avec l'AFm et les ions calcium en solution pour former de l'ettringite. Par conséquent, l'apport par l'extérieur d'ions chlore conduit à la précipitation simultanée d'ettringite et de chloroaluminate de calcium, au détriment du monosulfoaluminate.

Parallèlement, puisque la solution aggressive ne comporte pas d'ions calcium, le départ de ces ions de la solution interstitielle vers l'extérieur provoque la dissolution de la portlandite, puis la décalcification progressive des $C - S - H$. De même, puisque les concentrations en sulfate et en aluminium sont nulles dans la solution aggressive, on observe une dissolution partielle de l'ettringite et du chloroaluminate, à long terme.

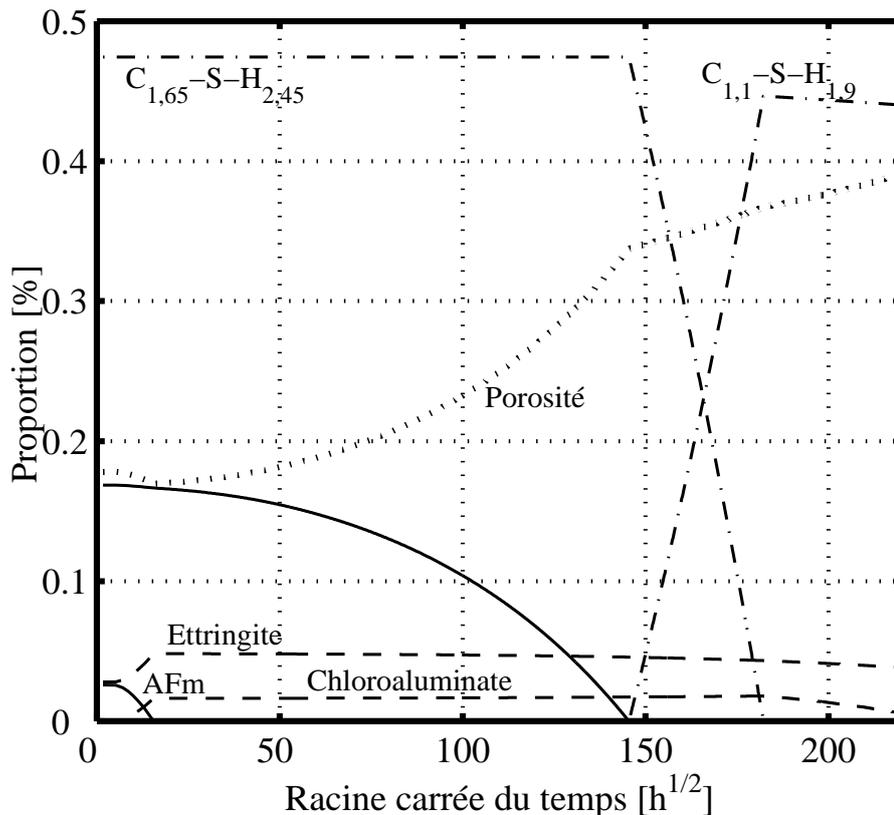


Figure 3.18 – Evolutions temporelles dans la première cellule des proportions volumiques des espèces solides, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de chlorure de sodium [83]

La porosité, dont l'évolution temporelle est représentée figure 3.18, correspond à la *porosité capillaire* de la matrice cimentaire. Dans toutes les figures qui suivent, la référence à la porosité désignera *toujours* la porosité capillaire. Elle est déduite par simple bilan volumique des espèces solides après dissolutions et précipitations. Aux premiers instants, la porosité diminue faiblement, grâce à la précipitation d'ettringite, puis diminue, à cause des dissolutions progressives de la portlandite, puis des autres phases comme les $C - S - H$.

Dans cet exemple, le calcul est effectué sans tenir compte de l'influence des éventuels composés anhydres. S'ils étaient pris en compte, il faudrait ajouter aux chloroaluminates issus de la dissolution de l'AFm, les chloroaluminates issus de l'hydratation du C_3A résiduel en présence d'ions chlore.

L'étude présentée ici concerne une solution 'dosée' à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Une étude similaire [84] a mis en évidence que modifier la concentration du chlorure de sodium n'agit pas sur les quantités d'espèces qui se forment (comme par exemple l'ettringite et le chloroaluminate) mais par contre sur les cinétiques d'évolution des espèces solides. En particulier, la compétition entre la lixiviation et l'apport d'ions chlore peut conduire à avoir une dissolution totale de la portlandite avant celle du monosulfoaluminate.

3.5.4.2 Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution de sulfate de magnésium

La teneur dans l'eau de mer du sulfate de magnésium (de l'ordre de $2,2g.l^{-1}$) est relativement faible en comparaison avec le chlorure de sodium mais ce sel est connu pour être très agressif vis-à-vis des matériaux à base cimentaire. Nous considérons ici une solution dosée à $50mmol.l^{-1}$ de sulfate de magnésium comme environnement agressif, et comme matériau la pâte de ciment Portland à rapport $E/C = 0,40$. D'après la norme NF 18 011, une telle solution a un degré d'agressivité A_3 vis-à-vis à la fois des ions sulfate et magnésium. Les calculs sont résumés à l'aide des figures 3.19 et 3.20. La figure 3.19 représente, dans la première cellule, les évolutions des espèces solides en fonction de la racine carrée du temps simulé alors que la figure 3.20 présente, après trente jours simulés de dégradation, le profil des espèces solides.

La diffusion d'ions sulfate et magnésium, de l'environnement extérieur vers le matériau, ainsi que le départ des ions tels que calcium, aluminium ou les alcalins de la solution interstitielle vers l'extérieur provoque un décalage des équilibres physico-chimiques.

L'apport d'ions sulfate, en présence de monosulfoaluminate, provoque la précipitation d'ettringite au détriment de l'AFm et de la portlandite, qui fournit le calcium nécessaire à cette précipitation. Puisque l'ettringite a un volume molaire à peu près trois fois plus important que le monosulfoaluminate, cette évolution se traduit par une refermeture rapide et partielle de la porosité capillaire. Lorsque tout le monosulfoaluminate a été consommé, et puisque les éventuelles phases anhydres sont considérées chimiquement inertes dans cette application, la proportion d'ettringite plafonne à environ 9% et les ions sulfate alors se combinent avec les ions calcium issus de la dissolution de la portlandite pour former du gypse. Dans la première cellule (figure 3.19), la précipitation de gypse intervient immédiatement après que le monosulfoaluminate se soit totalement dissous. Par contre, le profil d'espèces (figure 3.20) montre qu'il y a un décalage entre ces deux phénomènes, lié au fait qu'en profondeur la concentration en ions sulfate est trop faible pour que la solution soit sursaturée vis-à-vis du gypse et déclenche sa précipitation.

L'apport dans la solution interstitielle d'ions magnésium conduit à la précipitation d'hydroxyde de magnésium, la *brucite*. Sa formation s'accompagne de la dissolution de la portlandite. Dans des structures réelles soumises à la présence d'ions magnésium il est normalement aussi observé une évolution de la structure des silicates de calcium hydratés, pour lesquels du magnésium peut se substituer au calcium, pour former des $M-C-S-H$ sans grandes propriétés mécaniques. Ici, dans la modélisation, cette évolution des $C-S-H$ n'a pas été prise en compte, ce qui fait que la présence d'ions magnésium conduit à la formation d'une seule espèce contenant du magnésium, la *brucite*.

Les deux figures 3.19 et 3.20 montrent que globalement la porosité capillaire diminue en présence de sulfate de magnésium. Tant que l'apport en ions sulfates et magnésium -qui forment des précipités- subsiste, il y a un risque d'expansion de la matrice cimentaire puisque ces précipitations se produisent en milieu confiné, ce qui justifie le caractère très agressif de cette solution aqueuse pour des

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

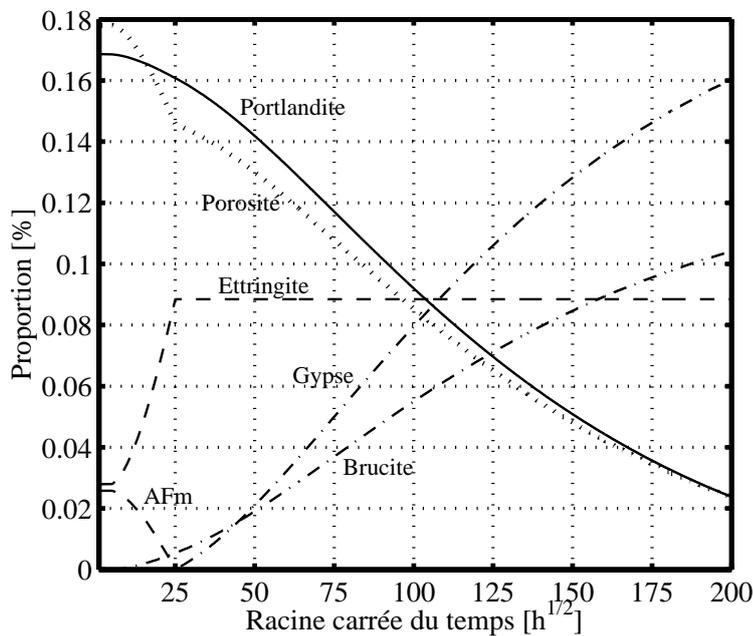


Figure 3.19 – Evolutions temporelles dans la première cellule des proportions volumiques des espèces solides, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ de sulfate de magnésium [83]

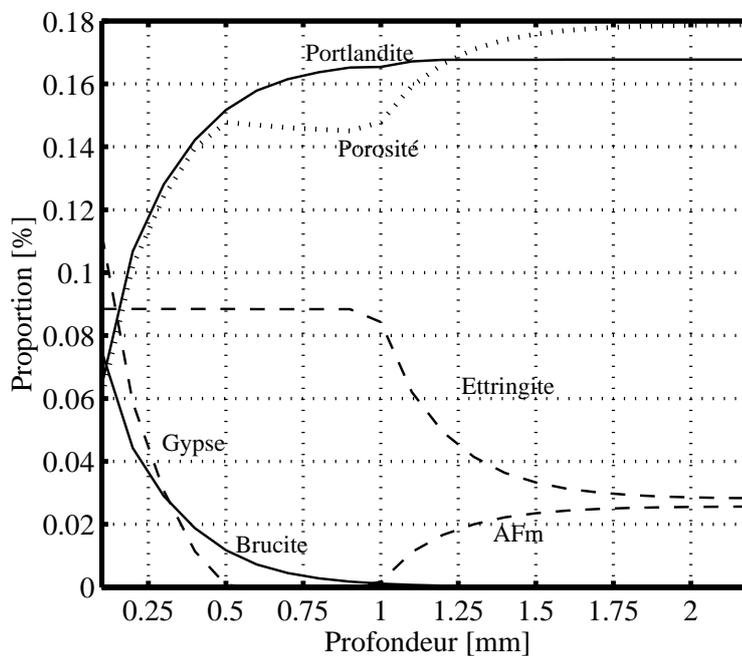


Figure 3.20 – Evolutions après 30 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ de sulfate de magnésium [83]

matériaux cimentaires.

3.5.4.3 Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution de chlorure de magnésium

De manière similaire au sulfate de magnésium, les solutions contenant du chlorure de magnésium sont réputées agressives pour les matériaux à matrice cimentaire. Nous étudions ici l'influence d'une solution dosée à 50mmol.l^{-1} de chlorure de magnésium, toujours sur le même matériau de référence, à savoir une pâte de ciment CEM I à rapport $E/C = 0,40$. L'ensemble des résultats est regroupé dans les figures 3.21 et 3.22.

La figure 3.21 représente, en fonction du temps, l'évolution dans la première cellule de la composition du squelette solide. La figure 3.22 montre, au bout de quatorze jours simulés, le profil d'espèces solides en fonction de la profondeur du matériau.

La présence d'ions magnésium ne perturbe pas 'qualitativement' l'interaction entre les ions chlore et la matrice cimentaire. Comme pour l'étude avec le chlorure de sodium, la diffusion des ions chlore conduit à la formation de chloroaluminate et d'ettringite au détriment du monosulfoaluminate et de la portlandite. Bien que pour ce calcul l'espèce CaCl_2 ait été ajoutée à la base de données réactives, nous n'observons aucune précipitation de chlorure de calcium car compte tenu des concentrations en ions calcium et chlore la solution interstitielle reste constamment sous-saturée vis-à-vis du CaCl_2 .

Parallèlement, l'apport d'ions magnésium dans la solution interstitielle provoque la formation de brucite. Comme avec le sulfate de magnésium, cette espèce précipite tant qu'il y a un apport d'ions magnésium de l'extérieur.

Puisque l'environnement agressif ne comporte pas d'ions calcium, la dissolution de la portlandite s'effectue, et ensuite la décalcification des $C - S - H$. Nous remarquons que dès que les $C - S - H$ se sont totalement décalcifiés, le chloroaluminate, puis l'ettringite ne sont plus stables et se dissolvent très vite, augmentant en conséquence la porosité capillaire et les cinétiques de dégradation du matériau.

3.5.4.4 Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland sous une solution de carbonates dissous

Le dioxyde de carbone dissous conduit à la présence d'ions carbonates CO_3^{2-} qui sont associés à des protons H^+ s'il n'y a pas d'autres cations en présence. Dans ce cas, le pH d'une solution comportant des carbonates est acide, et par conséquent très agressif pour les matériaux à matrice cimentaire. Pour des structures en béton armé, l'acidification de la solution interstitielle due à la pénétration d'ions carbonates issus de la solubilisation de dioxyde de carbone tend à dépassiver les armatures de béton armé, et à initier leur corrosion.

Les figures 3.23 et 3.24 présentent, après respectivement 14 et 29 jours simulés, les profils d'espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau.

Les ions carbonate se fixent dans la matrice cimentaire en deux étapes. Premièrement, et de manière similaire aux ions chlore, le monosulfoaluminate se dissout

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

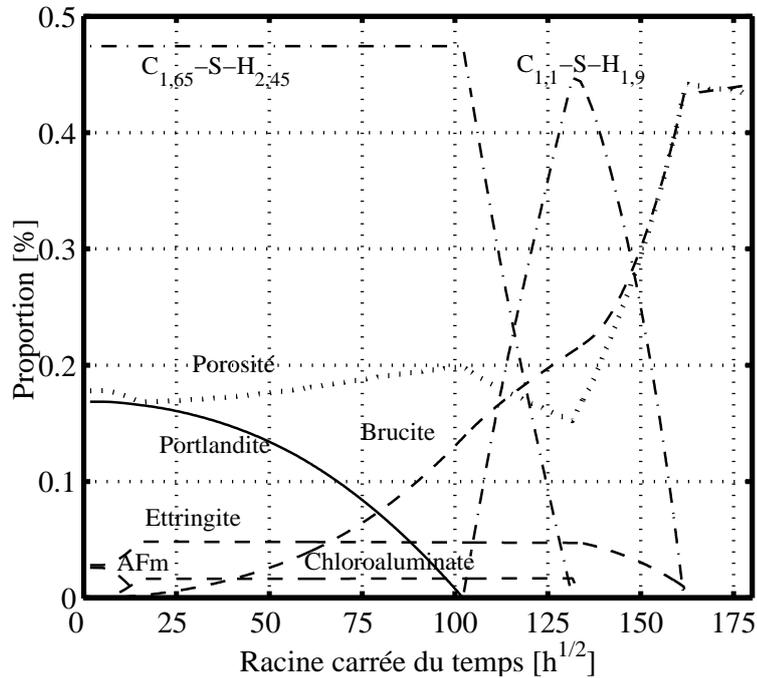


Figure 3.21 – Evolutions temporelles dans la première cellule des proportions volumiques des espèces solides, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ de chlorure de magnésium [83]

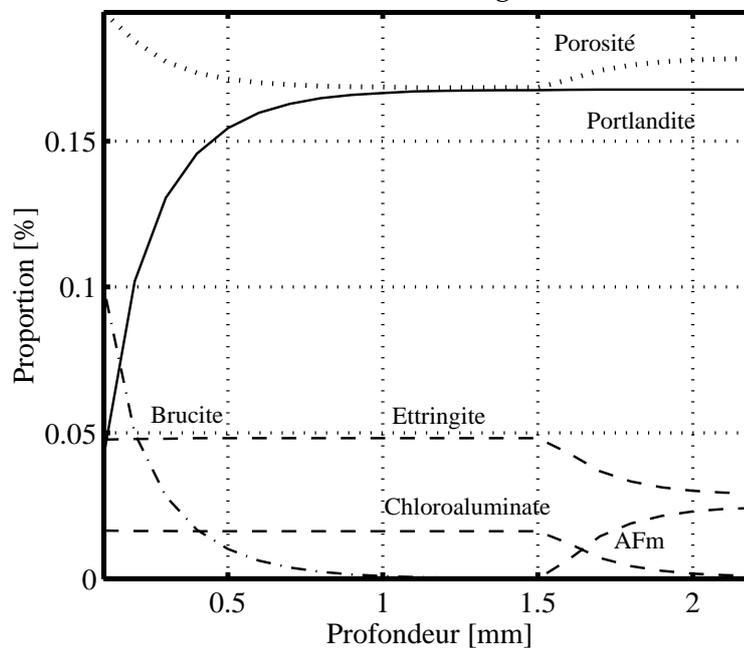


Figure 3.22 – Evolutions après 14 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ de chlorure de magnésium [83]

3.5. Comportement à l'eau de mer d'un ciment Portland

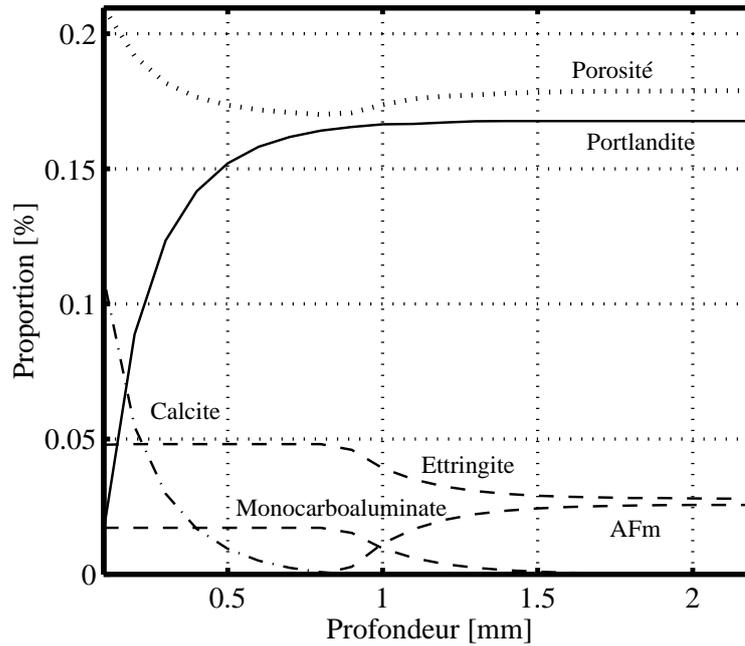


Figure 3.23 – Evolutions après 14 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de carbonates dissous [83]

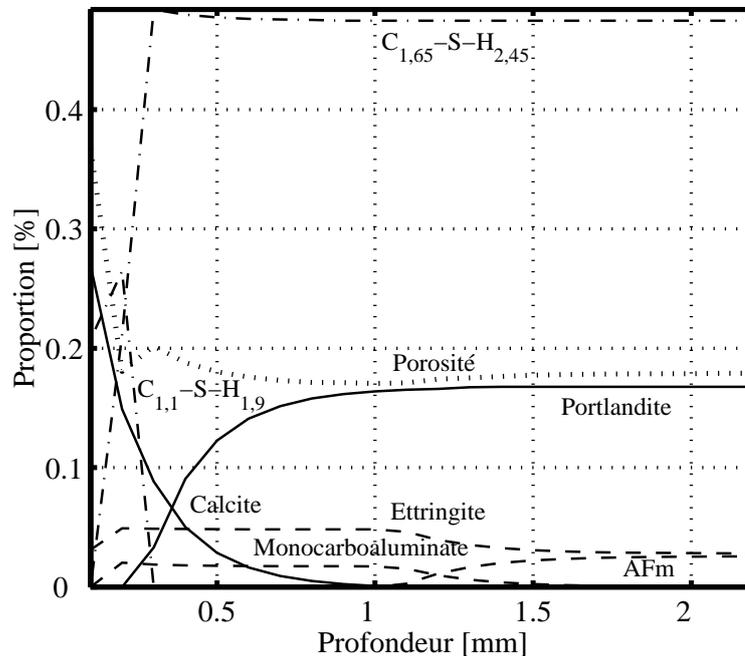


Figure 3.24 – Evolutions après 29 jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution de $0,05\text{mol.l}^{-1}$ de carbonates dissous [83]

et réagit pour former du *monocarboaluminate de calcium* et de l'*ettringite*, avec la consommation de portlandite. Ensuite, dès que tout le monosulfoaluminate a été dissous, les ions carbonate se combinent avec le calcium en solution pour former de la *calcite* ou de l'*aragonite*, qui sont tous deux des carbonates de calcium.

Comme pour la simulation de l'influence de sulfate de magnésium, puisque il y a dans la solution interstitielle un apport constant en ions carbonates, la formation de calcite et d'aragonite peut avoir lieu, tant qu'il reste dans la solution du calcium disponible. Ce calcium est d'abord issu de la dissolution de la portlandite, puis de la décalcification des *C - S - H*. La figure 3.24 montre que, dès que la portlandite a totalement disparu en surface du matériau, l'*ettringite* et le monocarboaluminate commencent à se dissoudre et les *C - S - H* se décalcifient, ce qui induit un accroissement de la porosité capillaire dans la cellule considérée. Cette augmentation de la porosité conduit alors à une augmentation de la cinétique de dégradation. *Cependant* pour des environnements agressifs tels que l'eau de mer ou l'eau minéralisée le carbonate de calcium a tendance à précipiter à la surface de la paroi et par conséquent à imperméabiliser le matériau, ce qui limite alors la cinétique des échanges ioniques avec l'extérieur.

3.5.4.5 Etude du comportement d'une pâte de ciment Portland dans une solution d'eau de mer

Les simulations précédentes ont permis de caractériser l'influence de différents ions sur l'évolution d'une pâte de ciment CEM I. D'une manière générale, les effets observés sur le matériau sont de trois types :

- précipitation d'espèces solides à partir de la dissolution d'autres. Cette évolution s'arrête quand toutes les espèces concernées par la dissolution sont consommées,
- dissolution progressive des phases solides,
- précipitation de nouvelles espèces solides grâce à l'apport continu d'ions externes.

La solution prise en compte pour simuler l'eau de mer a sa composition définie dans le tableau 3.4. Elle comporte ainsi à différentes concentrations les sels dissous précédemment étudiés : chlorure de sodium, sulfate de magnésium, chlorure de magnésium, ainsi que d'autres sels comme le sulfate de calcium.

La figure 3.25 présente, après quatre jours simulés, le profil des espèces solides de la matrice cimentaire en présence d'eau de mer. Comme pour les calculs précédents, l'environnement agressif est situé à gauche et la zone saine du matériau à droite.

Les simulations avec des solutions comportant des ions chlore (chlorure de sodium, chlorure de magnésium) ou des ions carbonates ont montré une dissolution du monosulfoaluminate, et une précipitation d'*ettringite* associée respectivement avec du chloroaluminate de calcium ou du monocarboaluminate de calcium. L'eau de mer a une concentration bien plus importante d'ions chlore que d'ions carbonates (565mmol.l^{-1} au lieu de $2,4\text{mmol.l}^{-1}$), ce qui conduit à la formation de chloroaluminate plutôt que de monocarboaluminate, simultanément à la précipitation d'*ettringite* et à la dissolution du monosulfoaluminate. Cette évolution se produit tant qu'il reste du monosulfoaluminate. La diffusion des autres

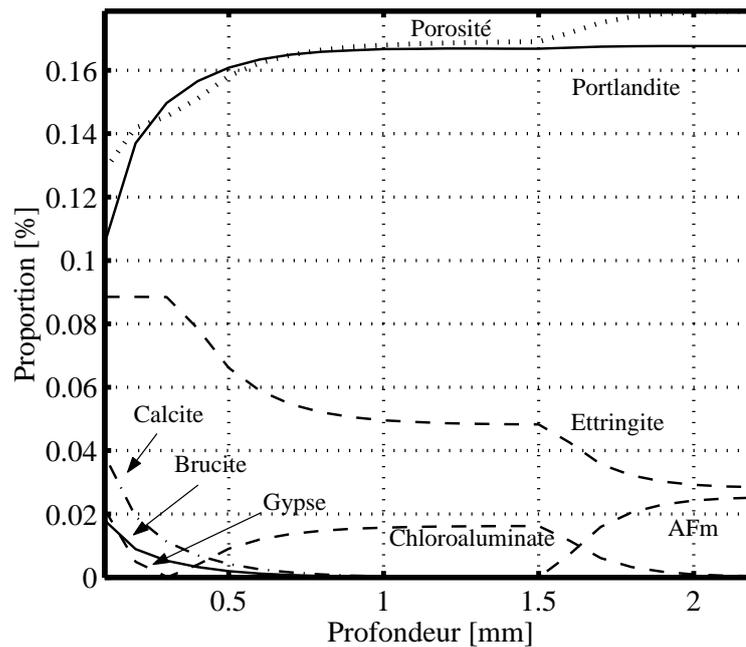


Figure 3.25 – Evolutions après quatre jours simulés des proportions volumiques des espèces solides en fonction de la profondeur dans le matériau, pour un ciment CEM I à $E/C = 0,40$ et soumis à une solution d'eau de mer [83]

ions, et en particulier des sulfates, rend le chloroaluminate formé instable. Celui-ci se dissout progressivement, ce qui conduit à une seconde étape de précipitation d'ettringite, par consommation des ions sulfate et calcium. Ensuite, lorsque tout le chloroaluminate s'est dissout, la teneur en ettringite devient constante et les ions sulfate, issus de l'extérieur, se combinent avec les ions calcium pour former du gypse.

Simultanément, les ions magnésium conduisent à la formation de brucite, et les ions carbonate réagissent avec les ions calcium issus de la dissolution de la portlandite pour former de la calcite et de l'aragonite. Ces espèces précipitent à proximité de la surface extérieure du matériau.

Globalement, ces constatations sont en concordance avec la caractérisation à la microsonde présentée figure 3.17. La simulation à l'eau de mer montre bien une compétition entre deux évolutions :

- la précipitation d'ettringite, issue de la dissolution du monosulfoaluminate en présence d'ions sulfate tend à fermer la porosité au sein de la cellule. Il y a risque d'expansions si la quantité d'aluminates est importante car la précipitation est confinée.
- la précipitation de carbonate de calcium et de brucite referme la porosité à la surface du matériau et par conséquent limite les échanges ioniques, et les évolutions d'espèces solides.

Dans nos simulations l'effet des espèces anhydres n'est pas pris en compte. Comme pour les simulations précédentes, le C_3A et le C_4AF résiduels pourraient s'hydrater et en présence d'ions sulfate et calcium former de l'ettringite supplé-

mentaire.

Le matériau que nous avons étudié a une teneur faible en aluminates. Les évolutions calculées par la modélisation qualitativement recourent les profils à la microsonde électronique. Si la teneur en aluminates est faible, la précipitation d'ettringite se fait sans générer des contraintes liées au confinement et le matériau s'imperméabilise grâce aux couches protectrices de carbonate de calcium et de brucite. Par contre, si la teneur en aluminates est élevée, les couches de brucite et calcite ne sont pas suffisantes pour protéger le matériau, à cause des fissures générées par la précipitation confinée d'ettringite.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté une application de la modélisation dans la simulation des phénomènes de dégradation de pâtes de ciment CEM I lixiviées, à l'eau pure et à l'eau minéralisée. La simulation à l'eau pure a servi de test principal pour envisager la validation de l'approche par transports réactifs. Le calcul avec un ciment CEM I à rapport $E/C = 0,40$ a mis en évidence la même phénoménologie de dégradation qu'observée ou modélisée précédemment ; de la zone saine à la zone dégradée se dissolvent totalement la portlandite, puis le monosulfoaluminate, enfin l'ettringite, et dès que la portlandite s'est totalement dissoute, les $C - S - H$ se décalcifient. Lorsque les alcalins diffusent hors du matériau, la composition de la solution interstitielle reste constante entre deux fronts de dissolution totale d'espèces solides .

Bien que l'on retrouve le même ordonnancement des fronts de dissolution totale, nous n'observons pas de fronts nets et verticaux de dissolution. Puisque plusieurs espèces en solution diffusent simultanément, leur départ vers l'environnement extérieur peut occasionner la dissolution simultanée de plusieurs espèces solides.

De même, nous observons que les cinétiques d'avancement du front total de dégradation de la portlandite ou de la quantité de portlandite dégradée ne s'expriment pas exactement par une loi en racine carrée du temps, bien que la dégradation soit régie cinétiquement par des processus diffusionnels. En effet, les conditions pour lesquelles cette solution particulière s'applique ne sont pas toutes réunies, puisque le coefficient de diffusion évolue avec la porosité capillaire et les concentrations d'espèces en solution changent avec le temps lors du départ des alcalins. Comme le coefficient de diffusion des pâtes de ciment évolue avec le carré de la porosité capillaire, l'écart d'évolution des quantités relarguées ou des fronts de dissolutions totales avec la loi modèle en racine carrée du temps est d'autant plus important que le rapport E/C est important.

Nous observons par ailleurs que la porosité, par le biais du coefficient de diffusion, influence aussi les cinétiques de dégradation. Ainsi, nous avons retrouvé avec notre modèle les résultats de S. Kamali, qui avait constaté que les pâtes de ciment sont d'autant plus 'résistantes' à la lixiviation que leur rapport E/C est faible.

La simulation de lixiviation à l'eau minéralisée est plus complexe car elle nécessite de prendre en compte plus de phases solides dont certaines, telles que la

brucite ou le carbonate de calcium, ne sont pas présentes initialement, et couple la diffusion d'ions qui quittent la solution interstitielle comme les alcalin, et d'autres qui ne sont pas présents dans le matériau sain et qui donc peuvent diffuser à l'intérieur. Nous avons proposé, suite aux essais expérimentaux de S. Kamali, de modifier l'expression du coefficient de diffusion de la première cellule, directement au contact avec l'environnement extérieur, en y incluant un terme de refermeture de la porosité, ce qui a permis de retrouver les phénomènes de ralentissement puis d'arrêt des dégradations suite aux précipitations en surface de brucite et de carbonate de calcium.

La simulation à l'eau de mer, ainsi que les calculs d'influence de chaque sel dissous composant l'eau de mer, ont montré l'intérêt instructif de l'approche, en permettant d'identifier l'effet de chaque ion, pris indépendamment, ainsi que l'effet de leur couplage, dans la phénoménologie de dégradation d'un matériau cimentaire. Bien que l'on soit proche des limites de validité du code géochimique PHREEQC (en terme de force ionique de l'électrolyte considéré, l'eau de mer), les résultats de calcul sont globalement satisfaisants. En effet, les mécanismes de dégradation prédits par le modèle ont ainsi été confrontés avec succès, à des études *in situ* illustrant la compétition entre des effets protecteurs ou préjudiciables pour des pâtes de ciment immergées en eau de mer.

3.7 En résumé...

Notre approche a été appliquée à trois environnements différents (eau pure, eau minéralisée et eau de mer) et sur trois matériaux différents (ciment CEM I à E/C de 0,25, 0,40 et 0,50). Les dégradations constatées sont en accord avec la plupart des résultats expérimentaux ou modélisations précédents. Nous retrouvons avec les simulations de lixiviation à l'eau pure la zonation des fronts de dissolution d'hydrates, l'effet du rapport E/C sur les cinétiques de dégradation, ainsi que la précipitation d'ettringite observée lorsque le matériau est lixivié. Nous observons aussi qu'au delà du front de dissolution totale de la portlandite la zone saine n'est pas si intacte que certains modèles le disent puisque l'on y a constaté une augmentation de la porosité. La simulation à l'eau minéralisée illustre parfaitement l'effet protecteur des couches de carbonate de calcium et de brucite qui se forment, et limitent très fortement les épaisseurs dégradées. Nous constatons aussi une zonation différente des fronts de dissolution totale, puisque le monosulfoaluminate se dissout totalement avant la portlandite, à cause de l'apport par l'extérieur d'ions sulfate, pour former de l'ettringite. Les simulations à l'eau de mer ont permis d'identifier le rôle de chaque sel dissous dans les processus de dégradation des pâtes de ciment, et illustré la compétition entre les effets protecteurs de la brucite et carbonate de calcium, d'une part, et d'autre part, la précipitation d'ettringite qui peut générer des expansions si elle comble toute la porosité.

3. Application du modèle pour l'étude de trois environnements agressifs

Chapitre 4

Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

4.1 Introduction

Les investigations expérimentales de durabilité sur des matériaux à matrice cimentaire ont la particularité de nécessiter des essais de durée importante (en moyenne, quelques mois). D'une manière générale, les essais de dégradation d'origine chimique conduisent à l'immersion totale ou partielle d'échantillons dans la solution agressive, ce qui peut poser quelques soucis pour la caractérisation mécanique *in situ* de ces échantillons lors de l'agression chimique. Dans le cadre de la lixiviation des matériaux à matrice cimentaire, une caractérisation expérimentale et une modélisation de l'évolution du comportement mécanique sur des pâtes de ciment chimiquement dégradées ont été effectuées ces dernières années, respectivement par C. Carde [17] et S. Kamali [18].

Ce chapitre présente le développement du modèle pour accéder à des informations sur l'évolution de caractéristiques résiduelles de la pâte de ciment. Jusqu'à présent, l'approche n'utilise la représentation digitalisée du NIST que pour fournir les microstructures initiales et les quantités totales d'espèces solides disponibles pour les calcul réactifs. Dans ce chapitre, nous présentons un développement du modèle qui permet de tirer parti de la répartition spatiale des phases solides composant une microstructure pour déterminer des caractéristiques mécaniques résiduelles. Ces données déterminées sont comparées aux calculs et essais expérimentaux de S. Kamali et C. Carde, pour des simulations de lixiviation à l'eau pure et pour trois ciments CEM I à trois rapports E/C . Ensuite, une approche pour la prise en compte du comportement physico-chimique des anhydres est présentée.

4.2 Evolutions mécaniques d'une pâte de ciment lixiviée

4.2.1 Essais de C. Carde

La lixiviation des matériaux à matrice cimentaire se traduit par une décalcification de ces matériaux. Une première démarche expérimentale de caractérisation du comportement mécanique de pâtes de ciment lixiviées a été proposée par C. Carde durant sa thèse [17]. Les études ont porté sur deux matériaux, une pâte de ciment Portland CEM I 42,5 à rapport $E/C = 0,5$ et une pâte de ciment CEM I 42,5 avec 30% de fumée de silice, et avec un rapport eau/liant de 0,45. Les échantillons, cylindriques de diamètre 10, 12, 14, 20 et 30 millimètres et d'éclatement deux, ont été plongés dans une solution fortement dosée en nitrate d'ammonium ($590g.l^{-1}$), après une cure de 28 jours à $20^{\circ}C$ dans une solution saturée en chaux. La solution de nitrate d'ammonium est une solution lixivante dans le sens où elle entraîne la dissolution du calcium dans les phases solides, provoquant la dissolution de la portlandite et la décalcification des $C - S - H$. L'effet cinétique de la lixiviation au nitrate d'ammonium a été estimé à environ cent fois plus rapide que la lixiviation à l'eau pure [73].

A différentes échéances, les échantillons ont été testés sous une sollicitation de compression simple afin d'obtenir les contraintes de rupture en compression et les lois de comportement uniaxiales en compression.

En parallèle, des observations de ces échantillons par microsonde électronique et au microscope électronique à balayage ont permis d'obtenir les profils radiaux de l'espèce calcium dans le squelette solide. Ces observations ont aussi permis de caractériser la position du front de dissolution de la portlandite dans les échantillons lixiviés.

Le dépouillement des essais mécaniques a permis d'établir expérimentalement, et pour les deux matériaux utilisés, que la perte de résistance à la compression des pâtes de ciment lixiviées était linéairement dépendante du rapport de la surface dégradée sur la surface totale de la base du cylindre testé en compression.

La modélisation associée à ces essais mécaniques repose sur les hypothèses suivantes :

- le profil de perte de l'espèce calcium dans l'épaisseur du matériau se décompose en deux contributions. La dissolution de la portlandite, sous forme de front vertical, définit la profondeur de dégradation e et conduit à une baisse constante $\Delta Ca = Ca_T - Ca_p$ de la teneur en calcium dans la profondeur du matériau. A cette dégradation s'ajoute, de l'extérieur jusqu'à la moitié de la profondeur de dégradation $e/2$, une diminution progressive et linéaire de la teneur en calcium due à la décalcification des $C - S - H$. Cette répartition de la dégradation conduit à la représentation illustrée dans la figure 4.1 à gauche.
- le profil de dégradation des ciments contenant 30% de fumée de silice est plus simple car ces ciments ne contenaient pas de portlandite et finalement seuls les $C - S - H$ se décalcifient. Par conséquent, l'allure du profil se résume en une diminution linéaire de la teneur en calcium, de l'épaisseur

- dégradée e jusqu'à l'extérieur.
- l'évolution de la perte de résistance à la compression suit la même évolution que la perte en calcium dans les phases solides. Cette hypothèse se traduit par le profil situé à droite de la figure 4.1. De même, pour les pâtes de ciment comprenant de la fumée de silice, puisqu'il n'y a pas de portlandite le profil d'évolution de la contrainte limite en compression dans la zone dégradée se limite à une évolution linéaire en fonction de la profondeur dégradée,
 - la perte de résistance liée à la décalcification des $C - S - H$ pour les pâtes de ciment pures et les pâtes de ciment comprenant de la fumée de silice est la même.

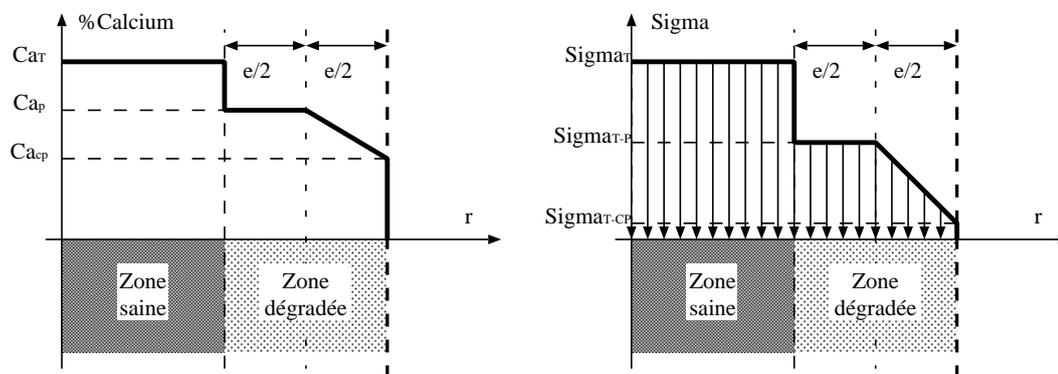


Figure 4.1 – Allure des profils radiaux de calcium solide et de répartition des contraintes pour les pâtes de ciment CEM I, utilisés dans la modélisation des essais de C. Carde [17, 85]

La modélisation, calibrée sur les essais mécaniques, a permis d'identifier l'influence de la dissolution de la portlandite sur la perte de résistance des pâtes de ciment lixiviées. Ainsi, il a été évalué à 70% la perte de résistance à la compression d'une pâte de ciment lors de la dissolution de la portlandite et seulement 6% liée à la décalcification des $C - S - H$ pour les pâtes de ciment CEM I pures. La perte en résistance pour les pâtes de ciment contenant de la fumée de silice est plus faible et ne représente que 36%, imputés à la décalcification des $C - S - H$. Une remarque qui explique cette chute importante des résistances mécaniques lors de la dissolution de la portlandite pour les ciments CEM I est liée à l'évolution de la porosité, puisque cette dissolution s'accompagne de la création d'une porosité capillaire.

4.2.2 Modélisation des essais de S. Kamali

Dans le but de fournir des modèles simplifiés prédictifs sur le comportement de matériaux à matrice cimentaire soumis à de la lixiviation, S. Kamali a étudié expérimentalement et modélisé avec différentes approches l'influence de divers environnements agressifs (eau pure, eau faiblement minéralisée et nitrate

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

d'ammonium), différentes températures (20°C , 26°C et 85°C) et différentes pâtes de ciment (CEM I, CEM II/A, CEM III/A et CEM V/A) à différents rapports eau/liant.

En particulier, pour les pâtes de ciment Portland CEM I et contenant de la fumée de silice CEM II/A, le modèle d'hydratation CEMHYD3D du NIST a servi à générer des images digitalisées, à différents niveaux de dégradation. Ainsi, pour trois rapports E/C et pour les deux types de ciments, les évolutions des caractéristiques de transport (porosité et coefficient de diffusion) et du module d'élasticité ont été caractérisées à l'aide de modèles annexes utilisant la représentation digitalisée des pâtes de ciment. Le modèle ELAS3D développé par E.J. Garboczi [86] effectue une étude élastique aux éléments-finis d'une microstructure pixellisée, à partir des caractéristiques élastiques locales de chaque pixel. Le tableau 4.1 résume les résultats de calcul pour les six microstructures générées par ce modèle.

Tableau 4.1 – Valeurs calculées par le modèle ELAS3D des modules de Young à différents stades de la lixiviation pour les six pâtes de ciment modélisées, d'après S. Kamali [18]

Matériau	E/C	Module sain [GPa]	Module : sans portlandite [GPa]	Module : sans AFm [GPa]	Module : sans AFt [GPa]
CEM I 52,5	0,25	32,7	19,0	18,7	17,0
CEM I 52,5	0,40	23,0	11,9	11,9	10,8
CEM I 52,5	0,50	18,6	8,7	8,6	7,8
CEM II/A 52,5	0,25	30,8	23,9	23,1	22,6
CEM II/A 52,5	0,40	21,9	14,9	14,7	14,3
CEM II/A 52,5	0,50	17,8	11,6	11,5	10,7

Pour une microstructure représentative d'une pâte de ciment de même composition (en terme de rapport E/C et de composition du clinker) que le matériau utilisé par C. Carde, le calcul du module de Young par le modèle ELAS3D, a permis d'établir que la perte de rigidité provoquée par la dissolution totale de la portlandite est de 49%, valeur proche des 55% de perte déterminée expérimentalement par C. Carde.

Cette perte de 50% du module de Young, lors de la lixiviation de la portlandite, a aussi été confirmée par le calcul de la microstructure correspondant au ciment CEM I à rapport $E/C = 0,50$, utilisé pour les essais de lixiviation. Par ailleurs, pour les pâtes de ciment CEM II/A, la chute de rigidité est plus faible et de l'ordre de 30%, ce qui s'explique par la quantité plus faible de portlandite pour ces matériaux par rapport aux pâtes de ciment CEM I. Enfin, lorsque les rapports E/C sont plus faibles, la perte de rigidité l'est aussi, à la fois pour les pâtes de ciment CEM I ou contenant de la fumée de silice.

La compilation de tous ces calculs dans un graphe mettant en jeu le module de Young en fonction de la proportion volumique de solides a conduit par ailleurs à proposer une relation identifiée par calage :

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{1 - p_{cap}}{1 - p_{cap0}} \right)^{3,16}, \quad (4.1)$$

où p_{cap} représente la porosité capillaire, E_0 et p_{cap0} les modules de Young et porosité capillaire de la microstructure intacte.

Cette relation illustre la forte dépendance du module de Young à la porosité capillaire. L'écriture de cette expression rejoint la relation utilisée par B. Gérard dans sa thèse pour définir l'endommagement chimique :

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{p_{max} - p}{p_{max} - p_0} \right)^b, \quad (4.2)$$

qui est inspirée des travaux de G. Fagerlund [87].

4.2.3 Bilan des approches existantes

Les deux travaux précédemment cités ont permis d'établir des résultats importants sur l'évolution de caractéristiques mécaniques lors de dégradations chimiques.

Les travaux de C. Carde ont permis d'établir expérimentalement le rôle très important de la portlandite dans la tenue mécanique des matériaux à matrice cimentaire, puisque sa dissolution, pour les pâtes de ciment CEM I, conduit à diviser par deux son module de Young et à réduire de 70% sa résistance à la compression. D'autre part, pour des pâtes de ciment comportant une quantité importante de fumée de silice, la tenue mécanique de ces matériaux est meilleure puisque la perte en résistance de compression n'est plus que de 36%, imputable à la décalcification des $C - S - H$.

La modélisation mécanique effectuée par S. Kamali à partir de l'approche microstructurale du NIST a permis, quant à elle, de confirmer les conclusions expérimentales de C. Carde sur le module de Young. En effet, l'influence importante de la portlandite sur le module de Young est retrouvée, à la fois sur les pâtes de ciment CEM I et aussi sur les pâtes de ciment CEM II/A (qui contenaient cependant un peu de portlandite, contrairement aux échantillons de C. Carde).

La complexité de caractérisation mécanique des matériaux à matrice cimentaire soumis à divers environnements chimiques conduit au nombre faible de valeurs de références. Celles-ci sont en effet limitées à quelques matériaux et à quelques échéances de dégradation clairement identifiées comme les zones de dissolution totale de certaines phases solides telles que la portlandite. D'un autre côté, les modélisations numériques utilisant un endommagement d'origine chimique pour étudier le comportement d'une structure soumise à une agression chimique supposent une relation d'endommagement qui n'est pas toujours validée expérimentalement, étant donné le faible nombre d'études expérimentales pertinentes, ou qui repose sur des critères difficilement identifiables pour des matériaux cimentaires comme des modules de Young pour une porosité nulle.

Notre modélisation a pour particularité que, par sa conception, elle est *a priori* capable d'aborder directement le comportement de n'importe quel environnement chimiquement défini sur une pâte de ciment. Elle se base aussi sur l'approche microstructurale du NIST, qui conduit à avoir localement une information visuelle, qualitative mais aussi quantitative sur l'organisation spatiale de la pâte de ciment. Si nous pouvons coupler à notre modélisation, basée sur le principe

du transport réactif, une modélisation mécanique de la microstructure, il serait alors possible d'obtenir des informations pertinentes sur l'évolution mécanique de la pâte de ciment, déduite de l'évolution de sa microstructure.

4.3 Approche retenue

Nous présentons ici la réflexion qui a conduit à la mise en place de la modélisation micromécanique, développée à partir de la mise en commun de :

- la représentation tridimensionnelle des microstructures de pâtes de ciment, basée sur l'approche développée au NIST,
- et de notre modélisation basée sur les transports réactifs.

Nous présentons tout d'abord une stratégie d'évolution des microstructures à la suite des réactions de dissolution et de précipitation. Ensuite, nous développons à partir des diverses approches existantes une stratégie de caractérisation mécanique de l'évolution de la microstructure d'une pâte de ciment lixiviée. Enfin, nous présentons deux approches, l'une bidimensionnelle et l'autre, plus complète et tridimensionnelle, pour quantifier dans le cas de la lixiviation à l'eau pure, ce fameux endommagement chimique que l'on retrouve souvent dans la littérature.

4.3.1 Evolution des microstructures

Au cours de la dégradation d'origine chimique, le modèle réactif calcule les quantités de matière solide qui précipitent ou se dissolvent pour retrouver un nouvel équilibre chimique. Cette évolution des phases solides se traduit par une évolution de la porosité capillaire, déduite d'un bilan volumique des phases solides résiduelles.

Pour pouvoir caractériser l'évolution de caractéristiques mécaniques des pâtes de ciment au cours de la dégradation chimique, la simple connaissance du bilan de matière pour chaque phase solide ne suffit pas car il manque des informations sur la microstructure : localisation spatiale des phases solides et de la porosité. Pour ce faire, une étape supplémentaire doit être ajoutée lors de l'évaluation de la nouvelle porosité capillaire et du coefficient de diffusion résiduel : la détermination d'une nouvelle image 'digitalisée' de la pâte de ciment au cours de la dégradation chimique.

La solution retenue comporte les phases suivantes :

- pour chaque phase solide qui évolue,
 1. connaissant, pour chaque phase solide, le nombre de moles qui évolue et le volume molaire, en déduire le nombre de pixels qui évoluent,
 2. si cette espèce se dissout
 - identifier les pixels de cette espèce *potentiellement réactifs*,
 - parmi ces pixels, en extraire autant qu'il y a de pixels réactifs,
 - ces pixels deviennent alors des pixels de porosité,
 3. au contraire, si cette phase précipite,

- extraire autant de pixels de porosité qu'il y a de pixels d'espèce solide qui évoluent,
- ces pixels deviennent alors des pixels solides,
- on passe à la phase solide suivante.

En fait, cet algorithme modifie au cours de la dégradation chimique le statut d'autant de pixels qu'il y a de quantité de matière qui évolue. La porosité capillaire peut être alors évaluée par bilan des pixels de nature pore. Cette valeur est ensuite comparée au bilan volumique des espèces solides résiduelles, ce qui constitue une nouvelle étape de vérification des calculs.

4.3.2 Détermination de caractéristiques mécaniques locales des phases par nanoindentation

La nanoindentation est un essai d'indentation effectué à l'échelle nanométrique. Le principe repose sur la mesure de la courbe effort/déplacement d'une pointe, appelée *indenteur*, mise au contact du matériau testé. L'indentation permet ainsi d'obtenir localement la valeur de la dureté du matériau. Suivant la taille de l'indenteur, on parle de *microindenteur* et de *nanoindenteur*. La courbe effort/déplacement (figure 4.3.2) déduite d'un essai d'indentation dépend fortement des conditions d'essai, et en particulier de l'ordre de grandeur de la taille de l'indenteur sur le matériau testé. Si celui-ci est composite, comme un matériau cimentaire, par exemple, il est indispensable d'avoir un rapport de dimensions d'un ordre de magnitude entre la phase du composite testée et l'indenteur, pour être certain de mesurer une quantité intrinsèque à la phase et non pas une combinaison de la phase et de son environnement voisin. Si ces conditions sont réunies, par exploitation de la courbe d'essai, il est possible d'évaluer le module de Young de la phase indentée [88].

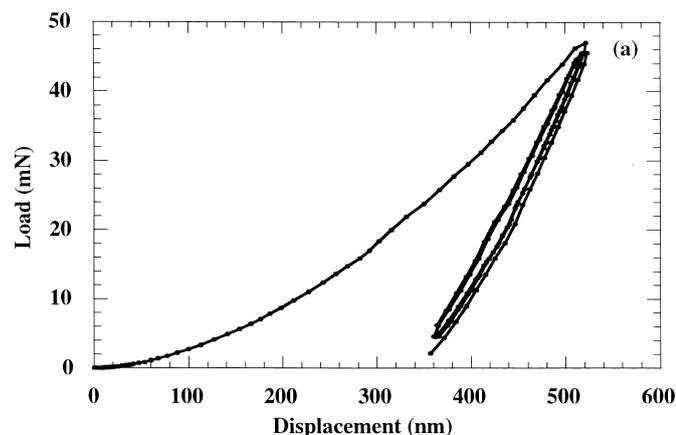


Figure 4.2 – Courbe effort/déplacement obtenu par essai de nanoindentation du C_3S , d'après K. Velez [89]

A l'échelle des matériaux à matrice cimentaire, étant données les tailles des

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

principaux cristaux composant la microstructure d'une pâte de ciment, l'indenteur doit avoir une taille de l'ordre de 100 nanomètres.

Des essais expérimentaux de nanoindentation effectués sur du Ductal®[89, 90], un béton de poudres réactives, ainsi que des essais mécaniques sur des poudres compactées à porosité contrôlée [91], ont permis de constituer une base de données de modules de Young des principaux anhydres et hydrates (tableau 4.2).

Tableau 4.2 – Caractéristiques élastiques des principaux constituents d'un matériau cimentaires, issues de nanoindentation et d'essais sur poudres compactées

Phase	Module de Young (GPa)	Source
Granulat de Quartz	$73 \pm 1,6$	[90]
Granulat calcaire	$78 \pm 1,4$	[90]
C_3S	135 ± 7	[89]
C_2S	130 ± 20	[89]
C_3A	145 ± 10	[89]
C_4AF	125 ± 25	[90]
$C - S - H$ avec $C/S < 1$	20 ± 2	[90]
$C - S - H$ avec $C/S > 1$	31 ± 4	[90]
CH	36 ± 3	[90]
Ettringite	50	[91]
Monosulfoaluminate	40	[91]

4.3.3 En conclusion

Une fois implanté dans le modèle l'algorithme correspondant à l'étape de remise à jour de l'image de la microstructure au cours de la dégradation chimique, nous visualisons l'évolution de la microstructure, volume élémentaire représentatif de $100\mu m^3$ de pâte de ciment. Les caractéristiques élastiques des principales phases solides sont prises dans la littérature à partir d'essais micromécaniques. Connaissant la structuration de la microstructure (c'est à dire la répartition volumique et spatiale des phases solides) ainsi que les caractéristiques élastiques locales, il est alors possible d'évaluer par différentes techniques le module de Young homogénéisé de la pâte de ciment au cours de sa dégradation chimique. Dans le prochain paragraphe sont présentées différentes approches possibles et celle retenue pour la modélisation.

4.3.4 Techniques d'homogénéisation

Les techniques d'homogénéisation permettent d'évaluer des propriétés macroscopiques d'un volume élémentaire représentatif, connaissant les propriétés microscopiques des phases qui composent ce *VER*. Suivant les matériaux ou les propriétés désirées les techniques diffèrent sensiblement. Nous présentons dans un premier temps plusieurs techniques semi-analytiques qui, dans des configurations particulières, donnent des résultats pertinents, puis une technique numériquement plus lourde mais dont les résultats sont souvent plus cohérents, par les

éléments-finis. Dans les exemples qui suivent, nous nous intéressons uniquement à des approches pour évaluer le module de Young de la pâte de ciment homogénéisée, c'est à dire que nous nous limitons à un problème mécanique purement élastique.

4.3.4.1 Modèles semi-analytiques

Ces modèles semi-analytiques ont l'avantage, s'ils sont applicables, de donner des résultats pertinents et surtout sans avoir recours à des calculs importants. La pâte de ciment est composée de plusieurs phases notées i , de fraction volumique v_i et de module de Young E_i connus. Pour simplifier l'écriture et pour comprendre les principes d'homogénéisation, nous considérons un VER composé de deux phases, l'une, l'*inclusion*, ayant pour fraction volumique b et la seconde $1 - b$, que l'on nomme la *matrice*. Les équations qui suivent sont facilement extrapolables pour un nombre de phases plus important.

Les modèles de Reuss, Voigt, et Hirsch préfigurent les relations d'homogénéisation les plus simples à mettre en œuvre. La figure 4.3 présente les schématisations correspondant aux trois modèles.

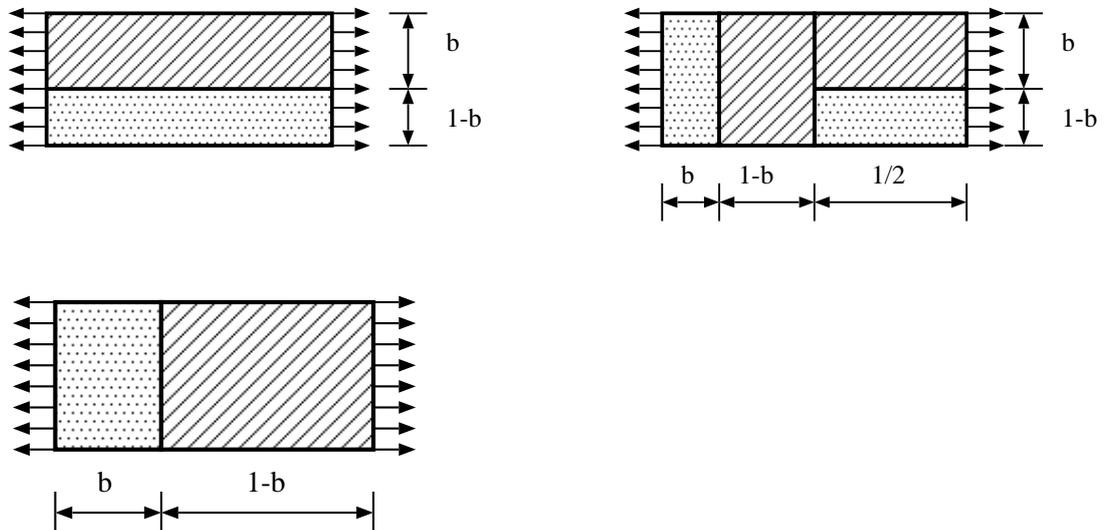


Figure 4.3 – Schématisation des modèles biphasiques de Voigt (en haut à gauche), Hirsch (à droite) et Reuss (en bas)

Le modèle de Voigt est aussi appelé modèle *série*. L'expression du module d'élasticité équivalent E_{Voigt} s'exprime par une association en série des deux phases ; ainsi, si l'on soumet le VER à une contrainte de traction σ , nous avons :

$$\sigma = E_{Voigt} * \epsilon_{total}. \quad (4.3)$$

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

Localement, nous avons aussi :

$$\sigma_{inclusion} = E_{inclusion} * \epsilon_{inclusion}, \quad (4.4)$$

$$\sigma_{matrice} = E_{matrice} * \epsilon_{matrice}, \quad (4.5)$$

et, puisque les deux phases sont en série,

$$\sigma = \sigma_{inclusion} = \sigma_{matrice}, \quad (4.6)$$

$$\epsilon_{total} = b * \epsilon_{inclusion} + (1 - b) * \epsilon_{matrice}. \quad (4.7)$$

Ce qui permet finalement d'exprimer :

$$E_{Voigt} = b * E_{inclusion} + (1 - b) * E_{matrice}. \quad (4.8)$$

D'une manière générale, pour un VER comportant n inclusions i de fraction volumique v_i , nous avons :

$$E_{Voigt} = \sum_{i=1}^n v_i * E_i + (1 - \sum_{i=1}^n v_i) * E_{matrice}. \quad (4.9)$$

Le *modèle de Reuss* est similaire au modèle de Voigt, mais cette fois les inclusions sont supposées disposées en *parallèle*. Dans ce cas, les contraintes s'ajoutent, *au prorata* des fractions volumiques et les déformations des inclusions sont égales à la déformation totale. Ceci permet d'écrire pour un VER comportant n inclusions :

$$\frac{1}{E_{Reuss}} = \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{E_i} + (1 - \sum_{i=1}^n v_i) \frac{1}{E_{matrice}}. \quad (4.10)$$

Ces deux expressions constituent deux limites à l'intérieur desquelles se trouve le module d'élasticité homogénéisé réel.

Une troisième expression du module d'élasticité équivalent peut être déduite du modèle dit de *Hirsch*, qui est une combinaison linéaire des modèles série et parallèle.

Compte-tenu des proportions volumiques des phases solides, immédiatement déduites du nombre de pixels pour chaque phase, nous pouvons calculer avec ces trois approches les modules de Young correspondants. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3 – Modules d'élasticité équivalents avec les modèles de Voigt, Reuss et série-parallèle [GPa]

E/C	Voigt	Reuss	Hirsch
0,25	61,07	2.10^{-4}	30,5
0,40	39,78	$1,71.10^{-4}$	19,89
0,50	31,12	$1,68.10^{-4}$	15,61

Les valeurs déterminées à partir du modèle de Reuss sont ridiculement faibles car la valeur prise pour le module de Young de l'eau, comprise dans les pores, est

de six ordres de grandeur inférieure à celle des autres phases. Nous confirmons à l'aide de ces valeurs que les modèles de Reuss et Voigt semblent fournir deux bornes extrêmes de modules de Young de pâtes de ciment, mais étant donné le grand écart entre ces deux bornes, l'évaluation de ce module élastique homogénéisé n'est pas très précise.

D'autres expressions, déduites de schématisations plus fines, existent et évaluent de manière plus précise les modules d'élasticité de matériaux biphasiques : le modèle de Hansen, qui traite le cas d'une inclusion sphérique dans une matrice sphérique, Hashin-Shtrikman [92, 93], ou encore le modèle tri-sphère de R. Le Roy [94]. Tous ces modèles s'accordent très bien pour la modélisation de mortiers ou de bétons en considérant la pâte cimentaire comme la matrice et les granulats comme les inclusions. Toutefois, l'ajout d'inclusions supplémentaires ne garantit pas le bon fonctionnement de ces modèles.

D'autres approches basées sur la micromécanique existent pour évaluer le module de Young d'un VER.

L'approche micromécanique du modèle de Mori-Tanaka est une adaptation du modèle de l'inclusion équivalente d'Eschelby [95]. Si l'on considère un matériau multiphasique, composé d'une matrice repérée par l'indice 1 et de $n - 1$ inclusions, il est possible d'exprimer, à partir de la loi des mélanges et de la propriété de linéarité du problème, une relation entre le tenseur d'élasticité global \mathbb{C}^* et les tenseurs d'élasticité de chaque phase \mathbb{C}_i :

$$\mathbb{C}^* = \mathbb{C}_1 + \sum_{i=2}^n v_i (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}_1) \mathbb{A}_i, \quad (4.11)$$

où \mathbb{A}_i est le tenseur de localisation des déformations de l'inclusion i dans le VER et traduit la relation entre le champ de déformations local ϵ_i et le tenseur des déformations moyennes \mathbb{E} . Une expression similaire peut être exprimée avec le tenseur de souplesse \mathbb{S}^* qui, suivant l'expression des tenseurs de localisation, peut ne pas être égal à l'inverse du tenseur d'élasticité global \mathbb{C}^* .

Nous pouvons remarquer que les relations déduites des modèles de Reuss et Voigt et étendues aux tenseurs d'élasticité sont des expressions particulières de la relation 4.11 qui prennent comme tenseurs de localisation le tenseur unité.

La spécificité des différentes techniques d'homogénéisation réside dans l'expression des tenseurs de localisation. Eschelby a ainsi démontré dans le cadre d'une inclusion unique dans une matrice infinie que si cette inclusion est ellipsoïdale, alors le champ de déformations local est homogène et s'exprime, si cette inclusion n'a pas les mêmes caractéristiques élastiques que la matrice, par :

$$\mathbb{A}_i = [\mathbb{I} + \mathbb{E}_i^{sch} \mathbb{S}_i^{-1} (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}_1)]^{-1}. \quad (4.12)$$

Le produit $\mathbb{P}_i = \mathbb{E}_i^{sch} \mathbb{S}_i$ représente le tenseur de polarisation et désigne l'influence seule de la géométrie de l'inclusion sur la matrice.

Le modèle de Mori et Tanaka [96, 97] diffère du modèle de l'inclusion équivalente d'Eschelby par le choix de la relation de linéarité du champ des déformations, qui n'est plus exprimée entre le champ local de l'inclusion ϵ_i en fonction

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

du champ global moyen \mathbb{E} mais en fonction du champ des déformations dans la matrice ϵ_1 :

$$\epsilon_i = \mathbb{G}_i \epsilon_1. \quad (4.13)$$

Ainsi, le tenseur de localisation en déformations \mathbb{A}_i s'exprime par :

$$\mathbb{A}_i = \mathbb{G}_i [v_1 \mathbb{I} + \sum_{i=2}^n v_i \mathbb{G}_i]^{-1}, \quad (4.14)$$

où \mathbb{G}_i s'exprime, par analogie avec la théorie de l'inclusion, par :

$$\mathbb{G}_i = [\mathbb{I} + \mathbb{E}_i^{sch} \mathbb{S}_i^{-1} (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}_1)]^{-1}. \quad (4.15)$$

L'écriture de ce type de modèles d'homogénéisation repose sur l'hypothèse d'une inclusion unique ellipsoïdale dans une matrice de taille infinie devant la taille de l'inclusion. Néanmoins, des comparaisons de calculs [98] ont montré la validité de cette approche pour l'étude simplifiée d'enceintes de confinement de centrales nucléaires, structures en béton armé précontraintes, considérées comme la combinaison d'une matrice, le béton, et les armatures, différentes inclusions cylindriques.

Discussions : ces approches d'homogénéisation sont intéressantes à mettre en œuvre car elles permettent de déterminer, 'numériquement parlant', rapidement des caractéristiques élastiques d'un VER. Cependant, elles sont difficilement applicables dans la détermination du module de Young d'une pâte de ciment chimiquement dégradée. En effet, même si les modèles de Reuss et Voigt permettent de cadrer l'évaluation du module d'élasticité, l'incertitude liée au très grand écart entre ces deux modèles pénalise fortement la pertinence des calculs effectués. Ce grand écart est dû à la présence de la porosité qui dans ces méthodes d'évaluation n'a pas de 'rôle mécanique'. Une approche basée sur la mécanique des milieux poreux permettrait sûrement d'affiner ces évaluations.

L'approche de Mori et Tanaka pourrait convenir s'il était possible de définir une phase pouvant jouer le rôle de matrice. Or, la phase majoritaire en terme de fraction volumique, les $C - S - H$ qui constituent environ 50 à 60% du volume d'une pâte de ciment totalement hydratée, n'est pas en quantité à notre sens suffisante pour être considérée comme matrice ; l'hypothèse de la matrice infinie ne serait pas respectée. Cette remarque est d'autant plus vraie que dans la majorité des microstructures générées il subsiste des phases anhydres, ce qui limite d'autant plus la proportion volumique des $C - S - H$. Une deuxième limitation à notre sens concerne la grande quantité d'inclusions (le modèle d'hydratation CEMHYD3D peut prendre en compte 38 phases différentes) ainsi que la caractérisation de la forme relative de ces inclusions dans la matrice, nécessitant des expressions du tenseur de polarisation \mathbb{P}_i distinctes.

4.3.4.2 Homogénéisation par les éléments finis

Une dernière approche pour déterminer des caractéristiques homogénéisées d'un VER est de modéliser ce VER et effectuer un calcul aux éléments-finis. La

pertinence du calcul et la précision des résultats dépend fortement du maillage choisi, et en particulier de sa représentativité en terme de microstructure. Une fois le maillage conçu, il suffit de définir un chargement mécanique, comme par exemple un déplacement imposé à une des extrémités du maillage, pour calculer les efforts résultants et enfin en déduire des caractéristiques homogénéisées du VER. Si le calcul est purement élastique, les informations déduites concernent alors les caractéristiques élastiques homogénéisées.

Dans notre approche, nous utilisons les microstructures générées par le modèle d'hydratation du NIST. Nous avons donc une représentation tridimensionnelle, composée de pixels, d'une pâte de ciment, après hydratation. Il suffit alors d'utiliser cette représentation tridimensionnelle et l'importer sous forme de maillage dans le code de calcul aux éléments-finis retenu, y inclure les caractéristiques élastiques de chaque phase constituant le maillage pour déterminer par calcul élastique des caractéristiques homogénéisées.

4.3.5 Conclusion

Comme nous l'avons précédemment écrit, les modèles d'homogénéisation tels que Reuss ou Voigt ne sont pas de par leur conception vraiment adaptés à l'évaluation des caractéristiques élastiques de pâtes de ciment, du fait du rôle important de la porosité, de la multitude de phases distinctes et du problème de définition de la phase jouant le rôle de matrice dans l'écriture de ces modèles. Leur domaine de prédilection reste l'application aux mortiers ou bétons, où le matériau peut être assimilé à un matériau biphasique. Ces mêmes limitations peuvent aussi se retrouver, à l'échelle de la pâte de ciment, pour les modèles basés sur la micromécanique comme le modèle de Mori-Tanaka. Ce dernier modèle toutefois est intéressant car il prend en compte l'influence de la géométrie de l'inclusion, ce qui peut être utile pour distinguer des phases massives de phases qui se forment plutôt en aiguilles dans la pâte de ciment.

Finalement, la seule méthode qui d'après nous semble la plus pertinente pour évaluer le module de Young d'une pâte de ciment chimiquement dégradée passe par un calcul aux éléments-finis. En effet, le choix d'avoir adopté comme représentation de la microstructure une image tridimensionnelle déduite du modèle d'hydratation du NIST permet d'avoir directement un maillage représentatif d'une pâte de ciment. Une fois ajoutées les caractéristiques locales dans chaque phase il ne reste alors plus qu'à lancer le calcul aux éléments-finis pour en déduire une valeur du module de Young homogénéisée.

4.4 Modélisation bidimensionnelle de l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment lixiviée

A la suite des remarques précédemment formulées, nous détaillons la mise en place des calculs aux éléments-finis pour évaluer le module de Young du VER de la pâte de ciment. Ensuite, sont présentés des résultats de calculs pour des simulations de lixiviation à l'eau pure pour trois pâtes à rapport E/C différent .

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

Deux versions du modèle d'homogénéisation sont développées, l'une bidimensionnelle, l'autre tridimensionnelle.

Enfin, nous présentons des aspects du développement de la méthode pour affiner les calculs.

4.4.1 Caractéristiques mécaniques retenues

Dans la suite du mémoire, les caractéristiques élastiques retenues pour les phases solides composant une phase de ciment sont les valeurs présentées dans le tableau 4.2. Ces valeurs, nous le rappelons, ont été déduites d'essais de nanoindentation ou d'essais mécaniques sur des cylindres de poudre compactées à porosité contrôlée. Tous les calculs aux éléments-finis sont effectués à l'aide du code CASTEM 2000 version 99 développé par le CEA.

4.4.2 Stratégie de résolution

Une microstructure générée par le modèle CEMHYD3D comporte $100 * 100 * 100$, soit un million de pixels. Compte-tenu de ce nombre important, il est difficilement raisonnable d'envisager de raisonner pour le calcul mécanique sur ce million de pixels.

Un premier modèle mécanique, bidimensionnel, est donc développé et importe une section entière d'une microstructure tridimensionnelle, soit donc $100 * 100$ pixels. Pour limiter la taille du maillage, nous ne prenons en compte qu'un seul élément quadratique pour représenter le pixel considéré, ce qui limite donc le maillage à 10000 éléments, ce qui est déjà assez conséquent pour un calcul aux éléments-finis. Nous définissons lors de l'importation du maillage des sous-maillages correspondant aux différentes phases et nous leur associons une loi élastique avec comme module de Young les valeurs retenues dans le tableau 4.2. Sur deux des côtés du maillage, des conditions d'appui sont définies aux nœuds alors qu'aux extrémités opposées deux sollicitations, sous la forme de déplacement nodaux, sont alternativement appliquées (figure 4.4). Les deux calculs mécaniques, pour chaque cas de déplacement, conduisent à déterminer deux modules de Young globaux après avoir extrait les efforts nodaux. En faisant l'hypothèse que le module de Young est isotrope dans les microstructures de pâte de ciment nous obtenons ainsi un module homogénéisé pour une microstructure donnée.

4.4.3 Etude de l'influence du rapport E/C

Nous reprenons l'essai simulé de lixiviation à l'eau pure de trois pâtes de ciment CEM I, à rapport E/C de 0,25, 0,40 et enfin 0,50. Dans ces simulations, seules les phases *portlandite*, *monosulfoaluminate*, *ettringite*, *gypse* et $C - S - H$ sont réactives. Les phases anhydres sont considérées comme inertes chimiquement et jouent le rôle d'inclusions rigides par rapport aux phases hydratées qui ont un module de Young plus faible.

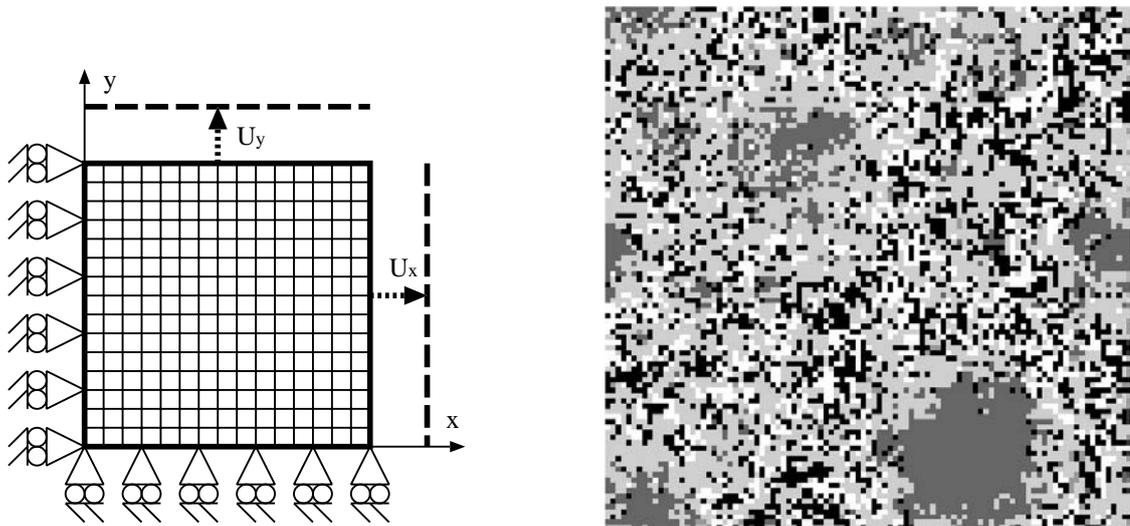


Figure 4.4 – Modélisation mécanique du calcul d'homogénéisation aux éléments-finis et exemple de maillage considéré : section d'une microstructure intégrée de ciment CEM I à $E/C = 0,4$. porosité = noir, CH = blanc, AFt et AFm = gris clair, C – S – H = gris moyen, anhydres = gris foncé.

Régulièrement, après un nombre de cycles de transport et de réactions défini, un fichier *input* qui regroupe le maillage composé de 10000 éléments quadratiques QUA4 ainsi que le modèle de calcul pour les différentes phases, est généré. L'ensemble des fichiers *input* est ensuite envoyé au code de calcul, qui fournit, comme information, le module de Young homogénéisé pour chaque maillage, valeur moyenne des calculs dans les deux directions.

La figure 4.5 présente l'évolution du module de Young homogénéisé des trois pâtes de ciment en fonction de la porosité capillaire. Mise en relation avec la figure 4.6, elle permet de souligner les points suivants :

- le module de Young d'une pâte de ciment est une fonction décroissante, non linéaire, de la porosité capillaire,
- pour la pâte de ciment à rapport $E/C = 0,25$ en particulier mais aussi et de manière moins évidente pour les deux autres rapports E/C plus grands, nous observons un changement brusque de pente à un certain moment de la dégradation, "pilotee" par l'évolution de la porosité, ce changement de pente serait en relation avec la dissolution totale de la portlandite,
- la chute de rigidité quand la portlandite est totalement dissoute est supérieure à 50% pour les trois pâtes de ciment.

La première constatation peut être prise comme une évidence, mais elle illustre bien une tendance qui se retrouve maintes fois dans la littérature. Par exemple, J. Beaudoin [100] établissait une courbe mettant en évidence une relation linéaire entre la porosité et le module d'élasticité. De même, T.C. Powers [23] écrit, dans

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

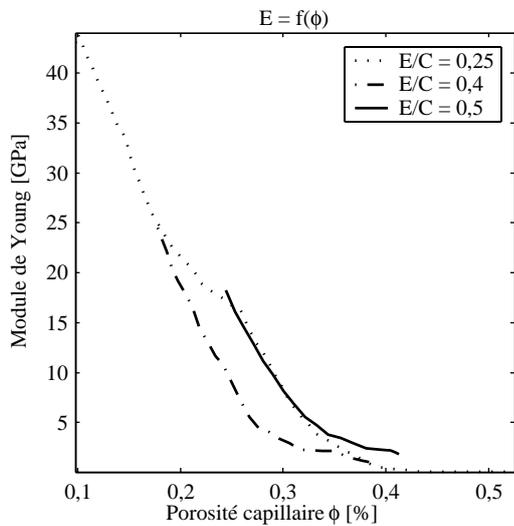


Figure 4.5 – Evolution du module de Young pour les pâtes de ciment CEM I à $E/C = 0,25, 0,4$ et $0,5$ [99]

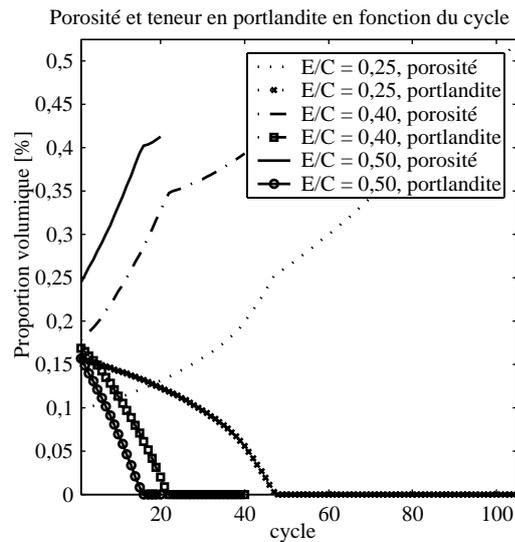


Figure 4.6 – Evolution de la porosité capillaire et de la proportion volumique de portlandite en fonction du temps simulé pour les pâtes de ciment CEM I à $E/C = 0,25, 0,4$ et $0,5$ [99]

le cadre de matériaux cimentaires saturés :

$$E = E_0(1 - p)^3, \quad (4.16)$$

où E_0 est un module d'élasticité extrapolé pour un matériau à porosité nulle. Enfin, V. Kadlecěk [101] propose une relation légèrement différente qui fait intervenir une porosité critique p_{cr} pour laquelle le module d'élasticité devient nul.

$$E = E_0 \log\left(\frac{p_{cr}}{p}\right). \quad (4.17)$$

Cette porosité critique est évaluée à $0,51$ sur la simulation à $E/C = 0,25$. Si l'on raisonne en terme de percolation de phases solides, la perte de capacités mécaniques de la pâte intervient alors aux alentours de $100 - 51 = 49\%$, soit une valeur qui est assez proche du seuil de percolation statistique 2D, 45% , de la porosité dans un réseau à mailles carrées [102].

Nous remarquons dans la figure 4.5 que pour des porosités se rapprochant de cette porosité critique, le module de Young s'annule pratiquement, ce qui semblerait indiquer que la relation de Kadlecěk est celle qui se rapproche le plus de nos calculs aux éléments-finis.

L'exploitation de la courbe 4.6, montre que la dissolution totale de la portlandite intervient pour les trois pâtes de ciment à $E/C = 0,25, 0,4$ et $0,5$ à des porosités capillaires égales respectivement à $26\%, 35\%$ et 40% . Les deux pâtes ayant le rapport eau sur ciment le plus élevé ont des valeurs de porosité trop proches

du seuil de perte de percolation pour tenter de quantifier l'influence de la dissolution totale de la portlandite sur le module d'élasticité de la pâte de ciment. En ce qui concerne la pâte de ciment à rapport E/C égal à 0,25, la perte de rigidité est évaluée à 60%, ce qui est une valeur un peu plus élevée que les valeurs proposées par C. Carde et confirmées par S. Kamali à l'aide du modèle ELAST3D de E.J. Garboczi du NIST. Il est à noter que ce dernier modèle évalue les modules d'élasticité par une méthode similaire à la nôtre, c'est-à-dire aux éléments-finis, mais cette fois en considérant l'intégralité de l'image 3D de la microstructure alors que nous nous limitons à une tranche et à un calcul bidimensionnel. Néanmoins, même si elle est un peu plus élevée que celle de la littérature, notre valeur calculée est intéressante pour les raisons suivantes :

- l'écart d'évaluation n'est pas élevé si l'on considère que le module de Young est évalué avec seulement 1% du volume de la microstructure,
- notre calcul est dépendant du seuil de percolation lié à l'étude bidimensionnelle. Bien que l'on se soit éloigné de la valeur limite, l'effet de la percolation ne semble pas négligeable,
- il ne faut pas oublier que simultanément à la dissolution de la portlandite les autres phases réactives évoluent aussi, et quand la portlandite s'est totalement dissoute, il y a une dissolution partielle du monosulfoaluminate, une précipitation faible d'ettringite et une évolution des $C - S - H$, ce qui n'a pas été pris en compte dans la modélisation effectuée par S. Kamali.

4.4.4 Discussions : limites de l'approche bidimensionnelle

Néanmoins, l'approche bidimensionnelle, si elle est intéressante du point de vue 'temps de calcul' par rapport à une approche tridimensionnelle, souffre de quelques limites. La principale est liée à la percolation, ici des phases solides. Le seuil de percolation dans un réseau 2D est trop différent du seuil de percolation dans un réseau tridimensionnel. Babavieski a par exemple établi que statistiquement, ce seuil est proche de 45% par rapport au seuil de 17% établi par E.J. Garboczi [103] pour les images digitalisées des modèles du NIST. Ces différences de percolation conduisent théoriquement, si l'on prend comme modèle la relation de Kladecek, à avoir un module de Young pratiquement nul pour des porosités capillaires proches de 55% ou de 83% suivant si l'on fait les calculs avec un modèle bidimensionnel ou un modèle tridimensionnel.

Une deuxième limitation dans ce calcul bidimensionnel réside dans le choix de la section qui sert de maillage pour le calcul aux éléments-finis. Suivant la position de la "coupe", la proportion surfacique des phases dans la section diffère de la proportion volumique dans la microstructure entière, ce qui est source d'incertitude. La figure 4.7 représente deux sections d'une même image de pâte de ciment intacte, à rapport $E/C = 0,25$. L'image de la pâte de ciment a été générée par le modèle du NIST et les sections ici représentées, travaillées pour limiter le nombre de couleurs. Dans cette représentation, comme dans la figure 4.4 chaque niveau de gris correspond à une ou plusieurs phases :

- noir = porosité,
- gris foncé = phases anhydres,

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

- gris moyen = $C - S - H$,
- gris clair = ettringite et monosulfoaluminate,
- blanc = portlandite

Nous voyons clairement une différence notable de composition des deux sections, puisque la première comporte apparemment bien plus de phases anhydres résiduelles que dans la seconde. Nos calculs ont montré une dispersion de 20% des modules de Young suivant la position de la coupe : pour les deux sections différentes de la même microstructure intacte, représentées figure 4.7 nous calculons deux modules de Young de 42,9 et de 34,8 GPa , pour des proportions volumiques en phases anhydres égales à respectivement 32 et 20%.

Cette incertitude semble être d'autant plus grande que le rapport E/C est faible, car c'est dans ces pâtes de ciment que subsiste le plus d'anhydres (dont le module de Young est plus important que ceux des phases hydratées). De même, cette incertitude semble intuitivement dépendante de la taille des grains de ciment, puisque c'est à partir des gros grains de ciment qu'il reste des pixels anhydres, au cœur, dans une pâte de ciment hydratée.

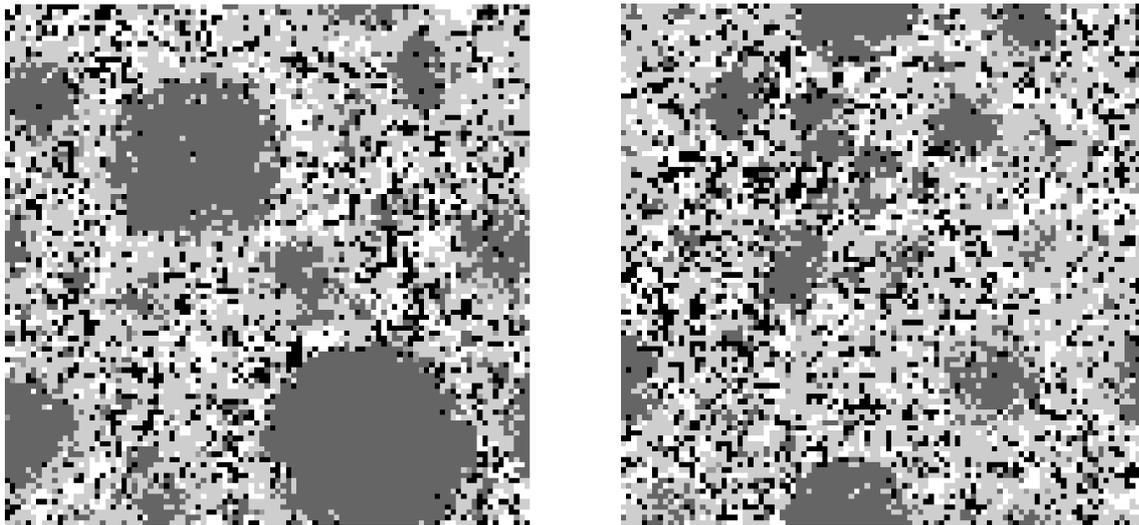


Figure 4.7 – Sections différentes d'une même image de pâte de ciment intacte à rapport $E/C = 0,25$, générée par le modèle du NIST.

4.4.5 Amélioration de la pertinence des calculs

Cette étude bidimensionnelle, malgré ses limites liées aux phénomènes de percolation sur des réseaux à mailles carrées, permet d'illustrer plusieurs points intéressants :

- nous voyons apparaître une relation inverse entre le module de Young et la porosité capillaire, indépendamment du rapport E/C , faisant intervenir un facteur qui est la porosité de perte de percolation des phases solides,
- les modules de Young déterminés pour des microstructures intactes semblent assez bien évalués, avec une incertitude somme toute assez faible puisqu'ils sont calculés avec seulement 1% du nombre total de pixels,

- cette incertitude illustre aussi le caractère aléatoire des caractéristiques élastiques des pâtes de ciment, conséquence de l'organisation aléatoire des matériaux,
- cette approche retranscrit bien l'influence du rapport E/C sur le comportement élastique d'une pâte de ciment, par l'intermédiaire de la porosité capillaire,
- lorsque l'on arrive à s'affranchir partiellement du problème de la valeur de la percolation pour un réseau 2D, nous remarquons pour la pâte de ciment à plus faible rapport E/C que la dissolution totale de la portlandite s'accompagne d'une chute d'un peu plus de 50% de son module de Young, valeur donc en concordance avec la littérature.

Malgré tout, pour essayer de mieux caractériser le comportement lors de sa dégradation chimique d'une pâte de ciment, et en particulier de voir l'influence d'une augmentation de la porosité capillaire sur le module de Young, il est important de s'affranchir du seuil de percolation 2D. Pour ce faire, il devient nécessaire de faire l'étude en trois dimensions.

Passer à une étude tridimensionnelle permet *a priori* d'améliorer la pertinence des résultats pour des grandes porosités mais ajoute un problème de résolution numérique puisqu'il est difficilement envisageable de faire un calcul 3D avec un million d'éléments. Techniquement d'ailleurs, de par l'écriture la syntaxe utilisée pour générer les maillages pour le code Castem 2000 et de par l'algorithme développé pour générer ce maillage, la taille limite est de $(90 * 90 * 90) = 729000$ éléments, ce qui est de toute manière extrêmement important pour un calcul aux éléments-finis.

Un calcul préliminaire de calibration sur des microstructures intactes avec un rapport $E/C = 0,50$ (donc susceptibles d'être les plus sensibles à un accroissement de porosité) montre l'influence du nombre de couches utilisées, c'est à dire le nombre d'éléments cubiques dans la direction z , pour le calcul aux éléments-finis sur le module de Young calculé. La figure 4.8 illustre l'intérêt du passage d'une étude bidimensionnelle à une étude tridimensionnelle.

Nous remarquons tout d'abord sur cette figure que le passage du calcul 2D avec un maillage $100*100$ à un calcul tridimensionnel avec un maillage $50*50*1$ ne change pas sensiblement l'évaluation des modules de Young, ce qui est rassurant. L'écart entre ces deux courbes se justifie simplement d'après nous par le fait que le maillage 3D comporte quatre fois moins d'éléments que le maillage 2D ce qui modifie sensiblement les proportions des phases dans le maillage.

Les courbes correspondant aux maillages $50 * 50 * 5$, $50 * 50 * 10$ et $80 * 80 * 5$, mises en comparaison avec la courbe du calcul 2D, illustrent parfaitement l'influence de la prise en compte de la troisième dimension dans le cheminement des contraintes au sein de la microstructure. Nous remarquons en particulier qu'au niveau du 1000^{ème} cycle, le calcul 2D prédit un module de Young pratiquement nul alors que le calcul 3D avec le maillage $50*50*10$ prévoit un module de Young de $12GPa$, soit alors une chute de rigidité de 50% par rapport à la microstructure intacte.

De plus, il semble qu'un maillage comportant cinq couches soit suffisant pour illustrer les effets de la troisième dimension sur le cheminement des contraintes.

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

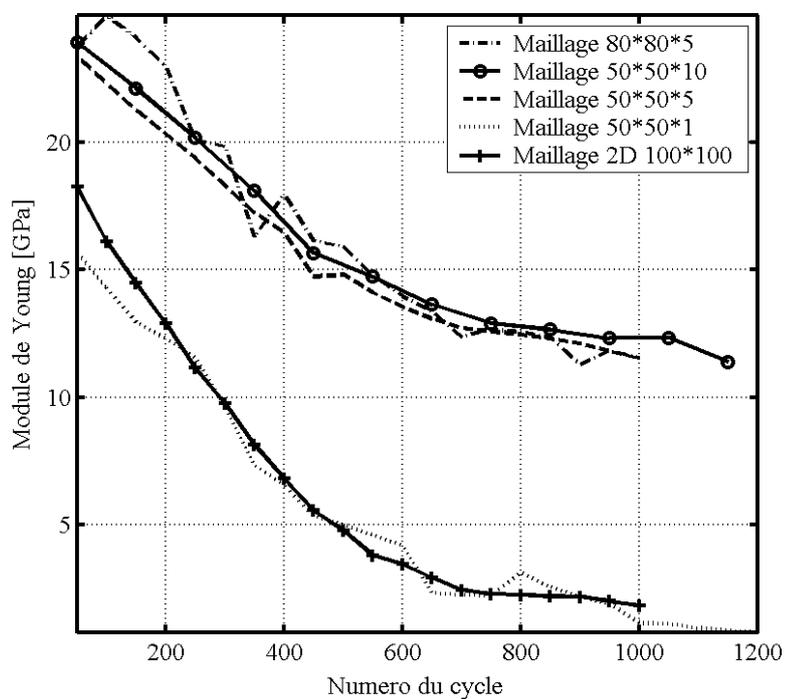


Figure 4.8 – Evolution du module de Young d’une pâte de ciment CEM I à $E/C = 0,50$ en fonction du cycle de simulation de lixiviation, pour différentes tailles de maillage [104]

4.5. Etude tridimensionnelle de l'endommagement chimique lors d'une simulation de lixiviation à l'eau pure pour trois pâtes de ciment

L'écart entre les trois maillages 3D est en moyenne assez faible. De même, le passage d'un maillage carré $50 * 50 * 5$ à un maillage $80 * 80 * 5$ ne semble pas apporter grand chose, en regard du temps de calcul supplémentaire. A la suite de cette étude, nous retenons comme dimensions des maillages pour les calculs 3D aux éléments finis la dimension suivante : $50 * 50 * 10$ éléments, ce qui revient à un temps de génération du maillage et d'exécution du calcul d'une heure par maillage 3D au lieu de deux minutes pour le modèle 2D.

4.5 Etude tridimensionnelle de l'endommagement chimique lors d'une simulation de lixiviation à l'eau pure pour trois pâtes de ciment

L'étude mécanique tridimensionnelle pour les trois pâtes de ciment CEM I à E/C de 0,25, 0,40, et 0,50 ayant subi une simulation de lixiviation à l'eau pure constitue le prolongement de l'étude 2D précédente.

Nous avons généré des maillages de taille $50 * 50 * 10$ éléments à partir du fichier image de la microstructure de chaque pâte de ciment, régulièrement au cours des cycles de simulation de lixiviation. Puisque le calcul 3D s'accompagne d'un temps de calcul bien supérieur au calcul 2D, nous avons réduit la fréquence de génération des maillages à cent cycles au lieu de cinquante pour l'étude bidimensionnelle.

Les données calculées initiales pour chaque image de pâte de ciment sont groupées dans le tableau 4.4. Les porosités capillaires indiquées dans ce tableau correspondent à la proportion volumique de pores dans le maillage. Il est donc normal que la valeur indiquée soit légèrement différente de celle des porosités correspondant aux images digitalisées des microstructures.

Tableau 4.4 – Modules d'élasticité et porosité capillaire initiaux pour les trois pâtes de ciment étudiées

E/C	Module de Young initial E_0 [GPa]	Porosité capillaire p_0 [%]
0,25	44,6	9
0,40	29,1	19,5
0,50	23,9	23,6

Nous avons précédemment postulé à la suite de l'étude 2D que le module de Young des pâtes de ciment devenait pratiquement nul lorsque la porosité capillaire atteignait un seuil correspondant à la perte de percolation des phases solides. La figure 4.9 représente pour les trois pâtes de ciment le rapport du module de Young E sur le module de Young initial E_0 en fonction d'une variable adimensionnelle x , qui représente la variation de la porosité capillaire de l'état initial à l'état de perte de percolation.

Nous remarquons sur la figure 4.9 que les calculs correspondant aux trois pâtes de ciment s'inscrivent dans une même tendance, qui pourrait être repré-

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

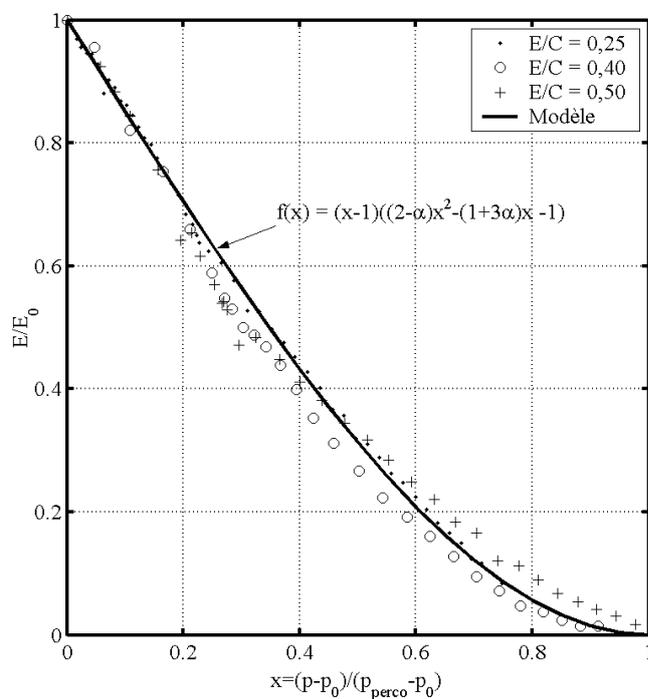


Figure 4.9 – Evolution du module de Young normalisé E/E_0 en fonction de la porosité capillaire normalisée x pour les trois pâtes de ciment CEM I [99]

4.5. Etude tridimensionnelle de l'endommagement chimique lors d'une simulation de lixiviation à l'eau pure pour trois pâtes de ciment

sentée par une relation "expérimentale" entre le module de Young d'une pâte de ciment et sa porosité capillaire. Nous obtenons une telle relation 'modèle' en considérant les points suivants :

- la relation 'modèle' est définie entre la porosité initiale p_0 et la porosité de perte de percolation mécanique p_{perco} ,
- la relation 'modèle' a pour propriété de s'annuler en $x = 1$ et de valoir 1 pour $x = 0$,
- en $x = 1$ la dérivée de la relation 'modèle' est nulle,
- la tangente à la relation 'modèle' à l'origine est un paramètre d'ajustement que l'on note α .

Puisque nous avons quatre paramètres pour définir la relation modèle, il suffit de poser que cette relation est un polynôme de degré trois en x . L'écriture des relations précédemment citées conduit à avoir l'expression suivante :

$$f(x) = (x - 1)((2 - \alpha)x^2 - (1 + 3\alpha)x - 1), \quad (4.18)$$

où x est la porosité 'normalisée' et s'exprime par :

$$x = \frac{p - p_0}{p_{perco} - p_0}. \quad (4.19)$$

La relation 'modèle' nécessite donc deux paramètres pour reproduire l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment en fonction de sa porosité capillaire : p_{perco} et α . La porosité p_{perco} est évaluée à partir des courbes $E = f(p)$ pour les trois pâtes de ciment. Dans un réseau à mailles cubiques, la valeur statistique de percolation de la porosité capillaire est proche de 17% [103] ce qui correspond donc pour notre problème à une porosité de perte de percolation mécanique de $100 - 17 = 83\%$. Dans nos calculs la valeur moyenne, que nous avons retenue dans l'expression de la relation 'modèle' de nos trois essais est plutôt de 78%, ce qui est relativement proche de ce seuil statistique étant donné que nous ne raisonnons que sur 2,5% du volume de l'image digitalisée des pâtes de ciment. Le paramètre α est quant à lui évalué par itérations pour minimiser l'écart de la relation 'modèle' aux calculs aux éléments-finis pour les trois pâtes de ciment.

La figure 4.10 présente, pour les trois pâtes de ciment, les modules de Young déterminés par calcul 3D aux éléments-finis ainsi que la prédiction de la relation 'modèle', en fonction de la porosité capillaire.

Il est intéressant de souligner que connaissant le module de Young et la porosité initiaux, et en se fixant un seuil de percolation, il est possible de prédire avec une incertitude relative liée au choix du paramètre α l'évolution du module de Young en fonction de la porosité capillaire. Dans notre calcul, pour l'ensemble des trois pâtes de ciment, le paramètre α a été calculé égal à $-1,61$ pour un seuil de percolation de 0,78. Si le seuil de percolation avait été fixé à 83% le paramètre α optimal aurait été évalué à $-1,878$.

Un deuxième point intéressant à souligner est que de par son écriture la relation modèle autorise les valeurs négatives. Il pourrait donc être possible de comparer l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment lorsque la porosité capillaire diminue avec des calculs similaires aux éléments-finis.

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

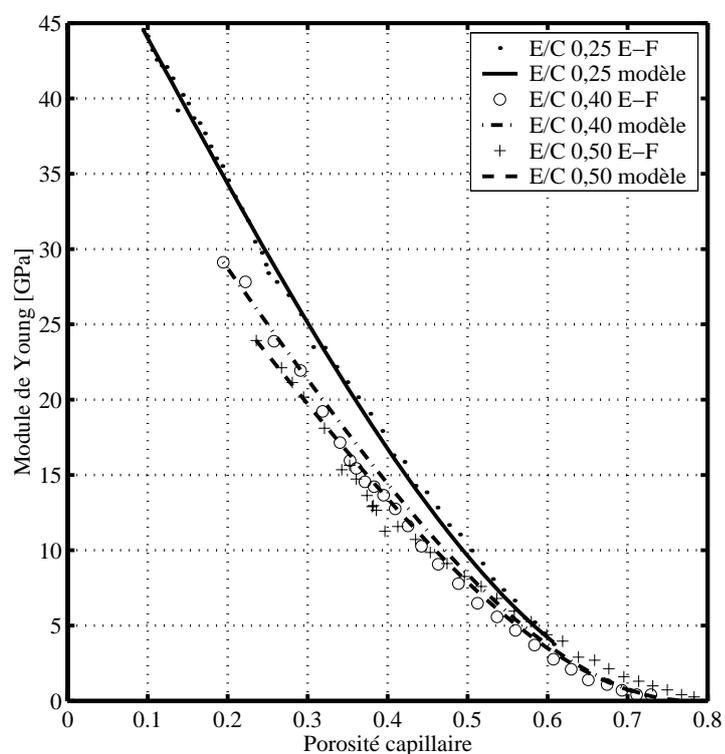


Figure 4.10 – Modules de Young calculés et prédits par la relation 'modèle' en fonction de la porosité capillaire pour les trois pâtes de ciment [99]

4.6 Conclusion : comparaison de l'évaluation de l'endommagement chimique avec la littérature

La figure 4.11 illustre l'évolution de la microstructure des trois pâtes de ciment modélisées lors de la lixiviation, et en particulier du passage de la microstructure intacte à une microstructure dans laquelle la portlandite s'est totalement dissoute. La portlandite est une phase connue pour précipiter dans la porosité et constituer un pont mécanique entre les $C - S - H$ aux jeunes âges. Sa dissolution, comme est illustrée dans la figure 4.11 conduit surtout à augmenter la porosité autour des grains de ciment anhydres "enrobés" des $C - S - H$.

Il est possible dans cette figure, et en particulier pour l'image représentant la pâte de ciment à $E/C = 0,50$, de visualiser des chemins de porosité assez importants qui traversent pratiquement l'échantillon dans les deux directions. Il va sans dire que pour une étude 2D, la percolation mécanique est quasiment perdue. Le tableau 4.5 présente pour les trois microstructures les principaux résultats en terme d'évolution volumique de phases et de module de Young.

Tableau 4.5 – Evolution des proportions volumiques de porosité capillaire, portlandite, monosulfoaluminate et ettringite, et du module de Young pour les trois pâtes de ciment

$E/C = 0,25$	Porosité	CH	AFm	AFt	Module [GPA]
intacte	9,4%	15,6%	0	2,2%	44,6
dissolution totale CH	26,1%	0	0	1,9%	27,8
dissolution totale AFm	26,1%	0	0	1,9%	27,8
dissolution totale AFt	46,2%	0	0	0	12,8
$E/C = 0,40$	Porosité	CH	AFm	AFt	Module [GPA]
intacte	19,5%	16,3%	0,1%	0,6%	29,1
dissolution totale CH	36,1%	0	0	0,7%	15,4
dissolution totale AFm	35,3%	0,33%	0	0,9%	15,9
dissolution totale AFt	44,2%	0	0	0	10,3
$E/C = 0,50$	Porosité	CH	AFm	AFt	Module [GPA]
intacte	23,6%	14,6%	0,2%	0,5%	23,9
dissolution totale CH	38,2%	0	0	0,7%	12,9
dissolution totale AFm	38,2%	0	0	0,7%	12,9
dissolution totale AFt	46,5%	0	0	0	9,1

La lecture du tableau 4.5 met en évidence quelques points particuliers. Dans nos trois maillages, représentant une fraction de 2,5% du nombre total de pixels composant les microstructures, la quantité d'éléments représentant la phase monosulfoaluminate de calcium est extrêmement faible, et pour le maillage correspondant au rapport $E/C = 0,25$, ce nombre est nul. Cette constatation va dans le sens de la remarque de S. Kamali, qui a aussi constaté pour ces microstructures une quantité assez faible de monosulfoaluminate par rapport aux valeurs proposées par son modèle et à ses observations au microscope. Dans le maillage correspondant au rapport $E/C = 0,40$, la dissolution totale du monosulfoaluminate intervient avant la portlandite, du fait de la faible quantité de cette phase. Cependant nous constatons que la dissolution du monosulfoaluminate conduit

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

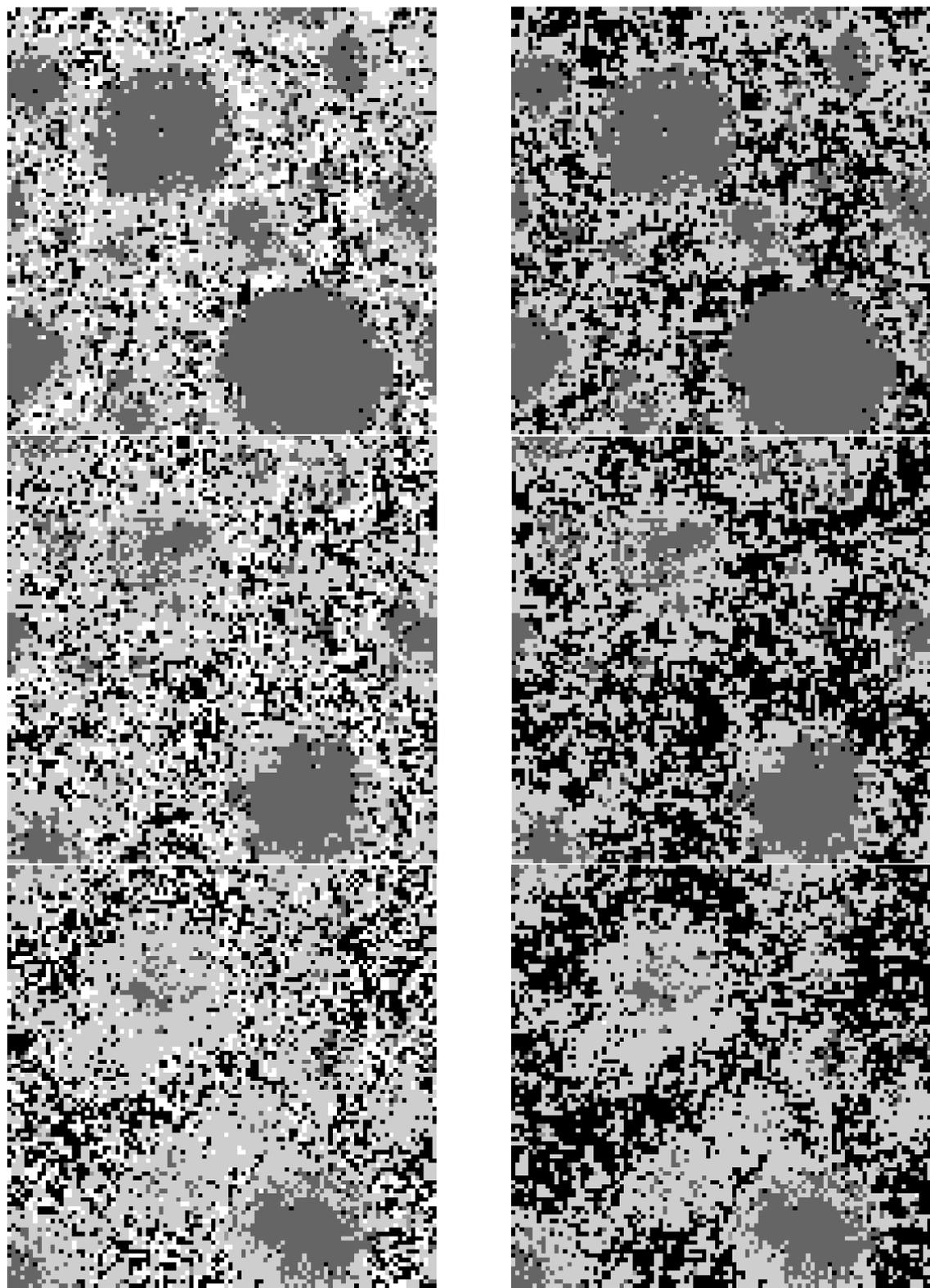


Figure 4.11 – Sections d’images de pâte de ciment intactes (gauche) et après la dissolution totale de la portlandite (droite), pour trois rapports E/C : 0,25 (haut), 0,40 (milieu) et 0,50 (bas) [99]

à une précipitation d'ettringite, puisque la proportion volumique de cette dernière augmente très légèrement. Enfin, nous constatons que la porosité capillaire augmente fortement quand la dissolution totale de l'ettringite intervient, car il y a aussi simultanément une évolution des $C - S - H$ qui passe notamment par une dissolution partielle de ces derniers et de la décalcification qui conduit à des $C - S - H$ moins rigides.

Du point de vue de l'endommagement chimique, l'effet de la dissolution totale de la portlandite, de l'ettringite et du monosulfoaluminate est présenté pour les trois pâtes de ciment dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 – Evolution de l'endommagement chimique lors de la dissolution totale de portlandite, monosulfoaluminate et ettringite pour les trois pâtes de ciment

Etat de dégradation	$E/C = 0,25$	$E/C = 0,40$	$E/C = 0,50$
Intact	1	1	1
Sans portlandite	62,3	52,9	53,7
Sans monosulfoaluminate	62,3	52,9	53,7
Sans ettringite	28,7	35,4	38,1

Plusieurs remarques sont à formuler à la suite des résultats présentés dans le tableau 4.6. Pour les pâtes de ciment à rapport E/C de 0,40 et 0,50 la perte de rigidité est légèrement inférieure à 50%, ce qui est conforme en terme d'ordre de grandeur aux résultats de la littérature. La perte est toutefois moins importante par rapport aux calculs de S. Kamali sur les microstructures entières puisque la proportion volumique de portlandite dans nos maillages est plus faible que dans les microstructures entières. Par contre, la dissolution totale de l'ettringite s'accompagne d'une baisse importante du module élastique, en moyenne la perte de rigidité est de l'ordre de deux-tiers, et s'interprète d'après nous par l'évolution d'autres phases et en particulier des $C - S - H$, qui, lors de la dissolution des autres phases, se décalcifient et se dissolvent partiellement.

4.7 Développement de la modélisation pour prendre en compte le comportement des espèces anhydres

Jusqu'à présent, toutes les applications présentées sur des problèmes de durabilité ont été effectuées en considérant que les espèces anhydres étaient chimiquement inertes. Cette hypothèse peut se faire si l'on admet qu'une partie des hydrates se forme autour des grains anhydres et par conséquent peut constituer une barrière réactive. Du point de vue chimique, cette hypothèse revient finalement à simuler le comportement physico-chimique de matériaux totalement hydratés, comme cela est fait dans de nombreuses modélisations telles que DIFFUZON de F. Adenot [58], ou STADIUM de J. Marchand et E. Samson [65, 105, 63]. Ainsi, nous avons montré que notre approche reproduit directement et qualitativement, voire quantitativement, des phénomènes de dégradation observés expérimentalement

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

ou modélisés, dans différents environnements agressifs (à l'eau pure, minéralisée, à l'eau de mer) pour des pâtes de ciment CEM I avec trois rapports E/C différents.

Cependant, même si les anhydres ne sont pas au contact direct avec la porosité capillaire, ils réagissent, puisque la diffusion de l'eau se fait aussi au sein de la porosité des hydrates. Leur cinétique de dissolution est par conséquent contrôlée par les processus diffusionnels au sein des hydrates. De plus, il devient difficile de ne pas prendre en compte leur influence lorsque, par exemple, à un état de dégradation très avancé, les $C-S-H$ (qui constituent majoritairement la barrière diffusionnelle des grains anhydres) sont totalement décalcifiés et par conséquent plus poreux et partiellement dissous. Par exemple, les bétons à poudres réactives ont un degré d'hydratation très faible et la couche d'hydrates est relativement fine. V. Matte [5] a étudié le comportement de tels matériaux à la lixiviation par l'eau pure, et a constaté que lorsque cette barrière d'hydrates est 'rompue', les grains de ciment anhydres se dissolvent totalement et les ions libérés quittent le matériau plutôt que de former de nouveaux hydrates.

4.7.1 Méthodologie de prise en compte des espèces anhydres

La modélisation du transport réactif est basée sur le couplage d'un modèle de transport des espèces totales dans la solution interstitielle, et d'un modèle réactif qui détermine, en fonction des concentrations de chaque espèce *en solution* et des espèces solides *disponibles*, les quantités d'espèces solides qui évoluent, par dissolutions ou précipitations. Dans l'état actuel de développement, sont considérées comme *disponibles* les espèces solides présentes dans chaque cellule, ce qui signifie que *toute* phase solide, au contact ou non de la porosité, est *potentiellement* réactive.

Les espèces anhydres qui constituent le clinker, C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF , sont très solubles et instables dans l'eau. Faute d'informations suffisantes, leur constante d'équilibre a été prise égale à zéro. A ce niveau de développement, ajouter simplement dans la base de données réactives les anhydres conduirait à des problèmes de calcul liés à leur très grande solubilité. Dès le premier calcul réactif, les espèces anhydres, tout comme toute autre espèce solide présente dans la base de données, sont considérées comme réactives et puisqu'elles sont infiniment solubles, elle se dissolvent instantanément pour former des hydrates. Les problèmes de divergence des calculs peuvent alors apparaître, et en particulier pour les matériaux à faible rapport E/C , comme par exemple des concentrations infinies en ions lorsque toute l'eau est consommée par l'hydratation 'brusque' des anhydres.

La prise en compte de l'influence des espèces anhydres dans les calculs réactifs passe donc par la mise au point d'une méthodologie de sélection des espèces effectivement réactives. La stratégie que nous présentons ici est basée sur le fait que chaque cellule de pâte de ciment est décrite spatialement à l'aide d'une image tridimensionnelle similaire aux microstructures générées par le modèle CEMHYD3D du NIST.

Partant de l'hypothèse que l'essentiel des échanges ioniques se fait au sein

de la porosité capillaire, nous définissons les espèces solides réactives comme étant *les phases solides qui sont au contact avec la porosité*. Autrement dit, si un pixel de gypse, par exemple, est entouré de pixels de phases solides, il est considéré comme chimiquement inerte. Par contre, si un de ses pixels voisins est réactif et se dissout, alors le pixel de gypse est au contact d'un pore et est considéré comme réactif.

La figure 4.12 illustre cette méthodologie de prise en compte. Cette figure est une portion d'une section 2D d'une microstructure 3D. Les pixels de porosité sont en gris foncé. En gris clair sont représentés les pixels solides désignés comme étant réactifs, car ils ont au moins une face commune avec les pixels de porosité. Les pixels en blanc sont les pixels de phases solides qui n'ont aucune face commune avec la porosité et par conséquent sont considérés comme inertes. Cette figure représente une portion de la microstructure à un certain instant, avant le calcul réactif.

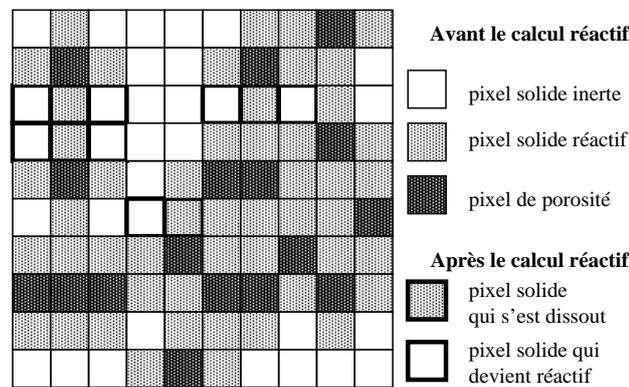


Figure 4.12 – Schématisation de la prise en compte des pixels solides réactifs

Après le calcul réactif, certaines espèces solides *parmi* les espèces réactives vont se dissoudre et d'autres précipiter. En gris clair et contour large sont représentés des pixels solides qui se sont dissous, et qui pour le calcul suivant sont dorénavant des pixels de porosité. Autour de ces nouveaux pixels de porosité, les pixels solides qui initialement étaient inertes deviennent alors réactifs (pixels en blanc avec un contour large).

Sur le papier, cette méthodologie semble adaptée à la prise en compte l'influence des espèces anhydres. Il *suffit* simplement d'insérer dans le modèle de transport réactif une étape d'identification des pixels réactifs et de modifier après chaque cycle de calcul cette 'liste' des espèces réactives.

4.7.2 Algorithme de la méthode d'identification des pixels réactifs

Concrètement, quelle méthode adopter pour *rapidement* déterminer cette 'liste des espèces réactives' ? Chaque cellule de pâte de ciment est représentée par une

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

microstructure comportant chacune un million de pixels, dont en moyenne 10% à 40% sont des pores.

L'idée que l'on a retenue, après quelques essais abandonnés pour cause de lenteur d'exécution, est basée sur la méthode d'écriture des microstructures digitalisées du modèle du NIST. Celles-ci sont représentées sous la forme d'un fichier texte comportant une colonne et un million de lignes. Chaque ligne représente un pixel, et a pour valeur un numéro désignant telle ou telle espèce solide. La position d'un numéro dans cette liste d'un million d'éléments est ensuite 'convertie' en coordonnées (x, y et z). L'ordonnement de la liste est la suivante :

- de la position $x = 1, y = 1, z = 1,$
- incrémenter x jusqu'à $x = 100,$
- puis incrémenter y et recommencer à balayer, de $x = 1$ jusqu'à $x = 100,$
- quand $y = 100,$ incrémenter $z,$
- et ainsi de suite jusqu'à $z = 100.$

Puisque les microstructures comportent 100 éléments dans les directions $x, y,$ et $z,$ il y a bien un million de pixels.

Concrètement, considérons un pixel, à la position α dans la liste d'un million d'éléments. D'après l'ordonnement de la liste, les six voisins de ce pixel (deux dans chaque direction $x, y,$ et z) sont désignés aux positions $\alpha - 1, \alpha + 1, \alpha - 100, \alpha + 100, \alpha - 100 * 100$ et $\alpha + 100 * 100.$ Toutes ces positions sont exprimées en respectant la propriété de périodicité des microstructures.

D'après la désignation des phases dans les modèles du NIST, la porosité a pour valeur 0. Dans la liste des pixels qui représente la microstructure, les endroits où le nombre zéro figure correspondent aux positions des pixels de pore. Puisque nous voulons déterminer pour chaque pixel quels sont ses voisins, nous avons créé, en plus de la liste de la microstructure considérée, six nouvelles listes, issues de six permutations circulaires en décalant les positions des pixels de +1 élément, -1 élément, +100 éléments, -100 éléments, +100 * 100 éléments et enfin -100 * 100 éléments (figure 4.13). Ainsi, pour un pixel situé à une position α de la liste initiale, les six autres listes issues des permutations circulaires désignent, à cette même position $\alpha,$ les six voisins, tous dorénavant repérés.

Matlab permet des opérations sur les listes. La soustraction de deux listes de même taille conduit à la création d'une liste où chaque élément est le résultat de la soustraction des termes des deux listes initiales. Si nous soustrayons de la liste initiale l'une des six listes issues des permutations circulaires, nous obtenons une nouvelle liste, qui a une propriété primordiale : *comparée à la liste initiale, les seuls éléments qui n'ont pas changé de valeur sont ceux qui ont comme voisin un pore,* car les pixels de porosité ont pour valeur zéro (figure 4.14).

Autrement dit, si l'on considère la liste initiale ainsi que la liste décalée par exemple de +1 élément, la comparaison entre la liste initiale et le résultat de la soustraction de ces deux listes permet d'identifier *tous les pixels solides qui ont comme voisin à l'abscisse $x - 1$ un pixel de porosité.*

Ce calcul est alors effectué pour les cinq autres listes restantes. Ainsi, nous dressons pour chaque espèce solide ($C-S-H,$ portlandite, ettringite, par exemple) une liste des positions des pixels qui ont au moins un pixel de porosité comme voisin.

4.7. Développement de la modélisation pour prendre en compte le comportement des espèces anhydres

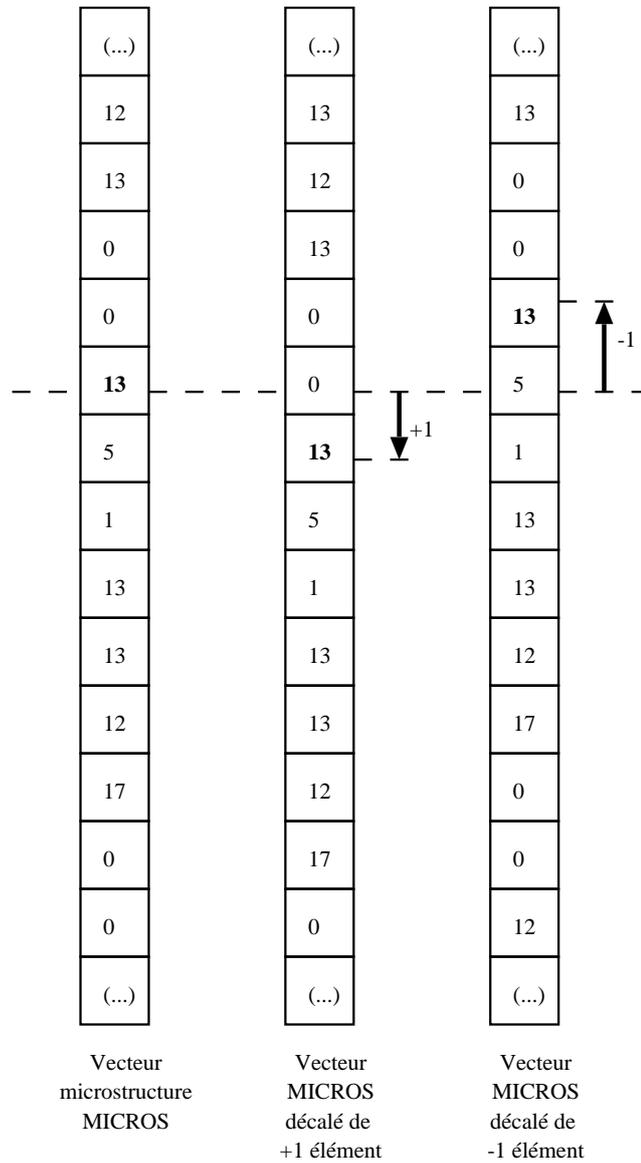


Figure 4.13 – Principe de construction des vecteurs décalés de +1 et -1 éléments pour la recherche des pores voisins

4. Détermination de caractéristiques mécaniques résiduelles de la pâte de ciment et autres perspectives de développement

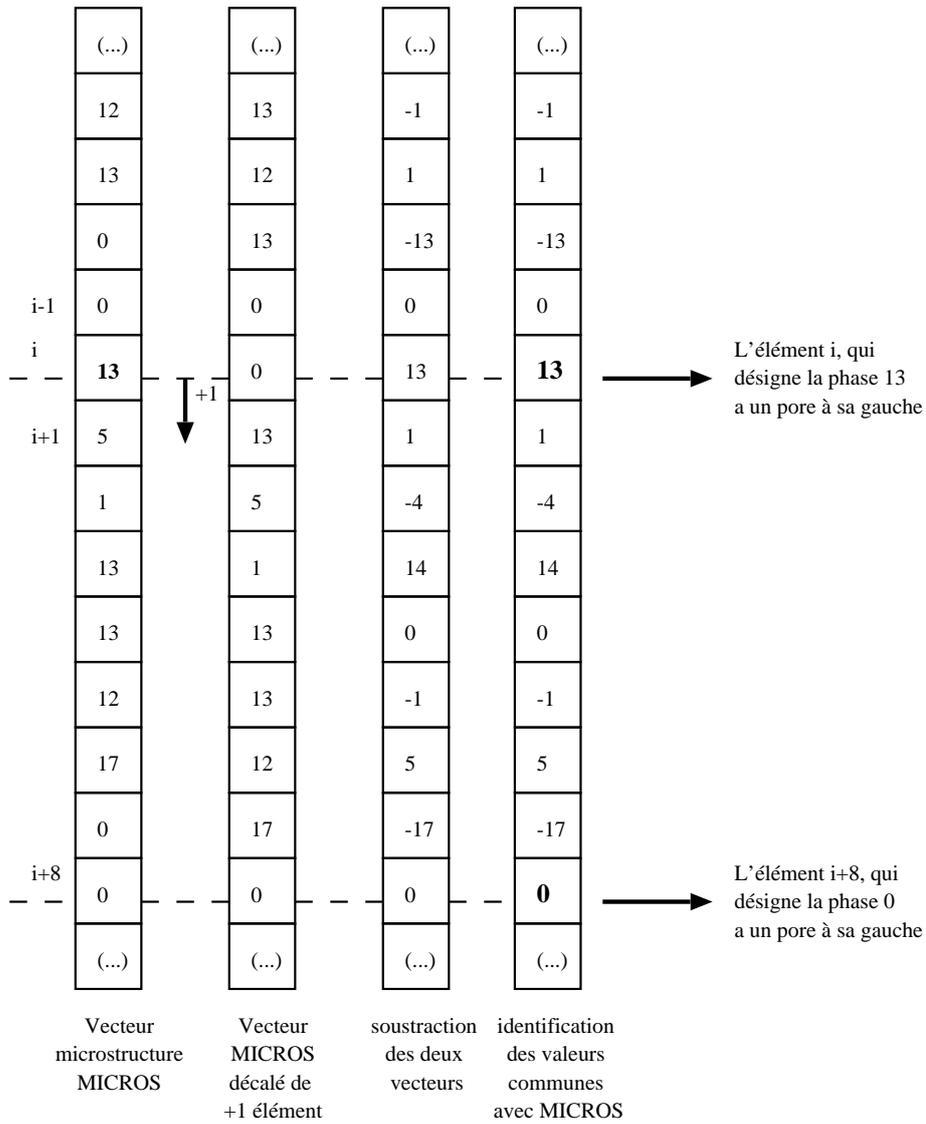


Figure 4.14 – Principe d'identification des pores voisins par soustraction des vecteurs et identification des valeurs communes

Si cette méthodologie paraît tirée par les cheveux, elle est celle qui, parmi toutes nos tentatives de mise au point d'algorithmes, nécessite le moins de lignes de programmation et est entièrement automatisée. Elle tire parti des grandes performances de `Matlab` dans les opérations sur des matrices, et en particulier sur les opérations de manipulation de vecteurs, soustraction et recherche d'éléments.

On définit la liste des pixels correspondant à la microstructure considérée par la variable `MICROST`, qui est un vecteur à une colonne et un million de lignes. L'algorithme développé sous `Matlab` est donc le suivant :

1. préparation des six vecteurs pour définir les six voisins,
 - dupliquer `MICROST` en décalant les éléments d'une position vers le bas,
 - dupliquer `MICROST` en décalant les éléments d'une position vers le haut,
 - dupliquer `MICROST` en décalant les éléments de 100 positions vers le bas,
 - dupliquer `MICROST` en décalant les éléments de 100 positions vers le haut,
 - dupliquer `MICROST` en décalant les éléments de 10000 positions vers le bas,
 - dupliquer `MICROST` en décalant les éléments de 10000 positions vers le haut,
2. calcul des six vecteurs `SOUSTRAC`, résultat de la soustraction de `MICROST` et de chaque vecteur décalé.
3. pour chaque phase solide, désignée par un numéro i ,
 - repérer dans `MICROST` les emplacements de cette phase, c'est à dire qui ont pour valeur i ,
 - à partir de cette liste d'emplacements, repérer ceux qui ont toujours pour valeur i dans au moins l'un des six vecteurs `SOUSTRAC`,
 - l'ensemble des emplacements qui ont toujours pour valeur i au moins une fois est l'ensemble des pixels qui ont pour voisin au moins un pixel de porosité

Cet algorithme, qui utilise une microstructure digitale comme donnée initiale, détermine pour chaque phase solide et sous forme de vecteur les positions des pixels au contact avec un pore. La taille de ces vecteurs permet alors de déterminer la fraction volumique de matière qui réagit effectivement.

4.7.3 Remarques sur cette approche

Parmi toutes les approches que nous avons envisagées, la méthode présentée ici a l'avantage de proposer une seule et unique succession de calculs. Toutes les autres approches étaient, à des variantes près, basées sur l'identification, pour chaque pixel de pore, de ses voisins et la remise à jour, pour chaque pixel les positions des pixels solides. Hormis des difficultés algorithmiques liées par exemple aux doublons¹ la succession de boucles itératives rend ce type d'approches extrêmement prohibitif en terme de temps de calcul. Ainsi, le temps passé pour déterminer les positions des pixels réactifs passe de *quelques minutes* pour une seule microstructure avec la méthode itérative à *une quinzaine de secondes* avec la

¹un pixel solide qui a deux pores comme voisins risque d'être identifié deux fois

méthodologie détaillée dans les paragraphes précédents. Le gain de temps d'exécution du modèle est donc conséquent, puisqu'il faut considérer l'évolution de *toutes* les cellules de pâte de ciment pour le calcul réactif.

Néanmoins, même si le temps d'exécution de cette étape d'identification des pixels réactifs reste raisonnable, il est tout de même important, au regard des étapes des calculs de transport et de réaction qui sont effectuées en une dizaine de secondes par cycle de calcul, pour un domaine d'étude comportant 25 cellules dans le sens de la profondeur. Ainsi, prendre en compte les anhydres conduit approximativement à multiplier par 25 le temps d'exécution global du modèle, et pour un calcul complet de lixiviation à l'eau pure qui normalement s'effectue en huit heures, ajouter cette étape conduit à envisager des calculs qui durent 200 heures.

Une possibilité pour réduire ce temps de calcul peut être, comme pour la génération des maillages pour les calculs mécaniques, d'effectuer ce test à intervalles réguliers, tous les 50 cycles de transport réactif par exemple. Ce choix a l'inconvénient de rendre réactives des phases solides au bout de 50 cycles alors qu'elles auraient pu l'être au bout d'un seul cycle. Différer ainsi l'instant où une espèce peut dissoudre ou précipiter perturbe donc les cinétiques mais aussi la phénoménologie de dégradation.

4.8 Conclusion

La caractérisation de l'endommagement d'origine chimique sur des pâtes cimentaires n'a pour l'instant fait l'objet que de peu d'études. Ce manque de données expérimentales a principalement pour origine la difficulté de mise en œuvre d'essais mécaniques lors d'essais de dégradation chimique, et aussi le problème lié à la caractérisation de l'état de dégradation lors de l'essai mécanique. Dans la littérature les essais expérimentaux de C. Carde ont conduit à estimer la perte de 50% de rigidité d'une pâte de ciment suite à la dissolution de la portlandite. S. Kamali, en utilisant le modèle élastique développé au NIST par E.J. Garboczi, a confirmé par calcul cette perte de moitié du module de Young de la pâte de ciment lors de la dissolution totale de la portlandite. Par cette méthode, il a été aussi estimé que la dissolution du monosulfoaluminate et de l'ettringite finalement ne contribue pas beaucoup à la perte de rigidité, de par la faible proportion volumique de ces phases dans les microstructures étudiées. Finalement, il s'avère que quelques données éparses, correspondant à quelques stades bien définis de la dégradation, sont disponibles.

Le travail de caractérisation mécanique que nous présentons se distingue par un suivi en continu de l'évolution de la microstructure lors d'une attaque chimique externe et de l'évaluation, à intervalles réguliers, du module de Young à l'aide d'un modèle élastique 3D aux éléments-finis. Plusieurs points sont à souligner dans cette étude.

1. Le parti-pris d'avoir choisi une représentation microstructurale de la pâte de ciment, à partir de l'image digitalisée générée par le modèle d'hydratation CEMHYD3D, se justifie par la possibilité d'utiliser directement une partie de cette image comme maillage pour un calcul mécanique aux éléments-

finis. La représentativité des images générées par ce modèle ayant été maintes fois validée à la suite de différents travaux, au NIST ou ailleurs, nous pouvons donc considérer que le maillage ainsi généré est représentatif d'une pâte de ciment. Cette approche se démarque d'autres modèles de transport réactif où seules les quantités globales d'espèces dans chaque cellule sont prises en compte.

2. La génération de maillages à intervalles réguliers permet de caractériser correctement l'état de dégradation chimique et donc de pouvoir mettre aisément en relation l'évolution de l'endommagement chimique avec une évolution de la microstructure.
3. La répartition spatiale des phases au sein de la microstructure a un rôle prépondérant dans le comportement élastique de la pâte de ciment. Nous retrouvons par le calcul que la dissolution de la portlandite, représentant en volume 20% de la pâte de ciment conduit à une perte de 50% du module d'élasticité. La grande influence de la dissolution de cette phase s'explique par sa localisation puisqu'elle se forme par précipitation dans la porosité et peut former de gros cristaux. Sa dissolution conduit à une augmentation de la porosité, qui se caractérise visuellement par une augmentation de la proportion des pores de grande taille ainsi que de la connectivité du réseau poreux. Cette dernière contribue à agir au détriment de la percolation mécanique. Les calculs bidimensionnels ainsi que les représentations de microstructures que nous avons présentés illustrent ce risque de percolation mécanique lorsque la porosité augmente. Nous avons ainsi retrouvé par calcul des ordres de grandeur de seuils de percolation pour des réseaux à mailles carrées et cubiques.
4. Les calculs effectués sur des pâtes de ciment soumises à une simulation de lixiviation à l'eau pure et à différents rapport E/C tendent à montrer que l'évolution du module de Young serait pilotée par l'évolution de la porosité capillaire. Suite à ces calculs nous avons proposé une relation "expérimentale" mettant en relation les modules de Young et la porosité initiaux, et enfin la porosité correspondant au seuil de percolation mécanique.

La caractérisation de l'évolution du module de Young du matériau chimiquement dégradé n'a pu se faire que grâce à la représentation microstructurale de la pâte de ciment, par les modèles du NIST. Cette représentation permet d'accéder directement à une multitude de données, comme par exemple les espèces directement en contact avec un pore. Nous avons ainsi développé des algorithmes qui permettent d'identifier pour chaque phase quels sont les pixels réellement réactifs, ce qui est, d'après nous, la manière la plus 'propre' pour prendre en compte l'influence des espèces anhydres. Cependant, ces étapes d'identification, pour chaque cellule (qui comporte un million de pixels) du domaine d'étude rendent le calcul extrêmement lourd et la durée d'exécution d'un cycle de transport réactif s'en trouve fortement affectée.

4.9 En résumé...

*Avoir associé à chaque cellule de pâte de ciment dans le calcul réactif une **représentation microstructurale** permet d'accéder à l'**évolution de la microstructure au cours de dégradations chimiques**. La dissolution ou la précipitation d'espèces solides se traduit en dissolutions ou précipitations de pixels, et donc en une **évolution du réseau poreux capillaire**, et en particulier de sa connectivité. La microstructure digitalisée de la pâte de ciment est utilisée comme maillage pour un calcul élastique aux éléments-finis. La détermination successive du module de Young homogénéisé, connaissant les modules élastiques locaux de chaque phase solide, **pour des maillages à différents stades de dégradation**, permet d'**identifier l'endommagement chimique** et surtout les paramètres influents : **porosité capillaire initiale et seuil de perte de percolation des espèces solides**. L'approche microstructurale permet en outre d'**identifier correctement les espèces solides** qui sont en contact direct avec la porosité et qui sont en conséquence **potentiellement réactives**.*

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

5.1 Conclusions

Ce mémoire a traité d'un travail de caractérisation de l'évolution de la microstructure de pâtes de ciment sous agressions chimiques externes. Le cahier des charges est le suivant :

- la modélisation doit être capable de traiter l'influence de toute solution aqueuse externe,
- la modélisation doit être capable de considérer différents matériaux cimentaires.

Pour répondre à ces deux objectifs, nous avons adopté une approche basée sur les transports réactifs, en tenant compte des spécificités liées aux matériaux cimentaires. Le transport d'espèces, majoritairement diffusif lorsque le matériau est totalement saturé, régit les échanges ioniques entre l'environnement agressif externe et la solution interstitielle comprise dans la porosité. Un calcul réactif local détermine ensuite les états d'équilibre chimique entre la solution interstitielle et le squelette de la pâte de ciment, ainsi que les quantités d'espèces solides qui précipitent ou se dissolvent. L'utilisation d'une base de données thermodynamiques étendue aux hydrates et anhydres composant la pâte de ciment permet d'aborder directement l'influence de n'importe quelle solution agressive.

Le matériau intact est défini à partir des microstructures digitalisées générées par le modèle CEMHYD3D du NIST. Toutes les espèces solides présentes dans ces microstructures sont référencées dans la base de données thermodynamiques. L'utilisation de ce modèle microstructural se justifie par la possibilité d'hydrater 'numériquement' des pâtes de ciment, connaissant la composition chimique et la granularité du ciment anhydre.

L'approche a été validée qualitativement et quantitativement sur des simulations de lixiviation à l'eau pure sur des pâtes de ciment CEM I avec trois rapports E/C différents. Nous retrouvons la phénoménologie de dégradation qui a été précédemment observée et modélisée. Parallèlement à la zonation d'espèces solides, correspond une zonation de la composition de la solution interstitielle. L'effet du rapport E/C sur la cinétique de dégradation a aussi été retrouvé.

L'influence d'ions, en concentrations faibles, sur la cinétique et la phénoménologie de dégradation de pâtes de ciment lixiviées, a été caractérisée sur une

simulation d'attaque à l'eau faiblement minéralisée. Le modèle a bien retranscrit l'effet d'imperméabilisation de la face extérieure de la pâte de ciment par la précipitation de brucite et de calcite, limitant en conséquence les échanges ioniques ainsi que les épaisseurs dégradées.

L'eau de mer est un environnement difficile à étudier du fait de la multiplicité des ions en présence et de leurs fortes concentrations. Notre approche a permis d'étudier séparément l'effet de chaque sel dissous sur un ciment CEM I et d'ensuite de comprendre leur effet couplé sur les phénomènes d'altération de ciments immergés dans de l'eau de mer. Ainsi, nous avons retrouvé qualitativement l'effet de compétition entre les précipitations protectrices, en surface, de brucite et de carbonate de calcium, et l'effet dangereux de la précipitation d'ettringite qui comble la porosité et peut devenir expansive en milieu confiné.

Chaque cellule de pâte de ciment est définie par sa solution interstitielle, sa composition d'espèces solides et surtout sa microstructure. Au cours de dégradations chimiques, la répartition spatiale des phases solides au sein de chaque cellule évolue. Un modèle aux éléments-finis, qui a été développé spécifiquement pour ce travail, détermine le module de Young d'une pâte de ciment, à partir d'une microstructure chimiquement dégradée. Ainsi, nous avons retrouvé le même effet de la dissolution de la portlandite sur la réduction du module de Young d'un matériau lixivié et aussi identifié les paramètres prépondérants qui pilotent l'endommagement chimique d'une pâte de ciment, et notamment la répartition spatiale des phases solides, par le biais du seuil de percolation du squelette solide.

5.2 Perspectives

Cette approche, dans son état actuel de développement, est capable de déterminer l'évolution de la microstructure d'un ciment dans un environnement aqueux de composition chimique connue. L'association d'un modèle microstructural aux équations du transport réactif permet en outre d'avoir accès à l'endommagement au cours de la dégradation chimique. Des développements annexes, sur trois axes distincts, permettraient d'accroître les possibilités de l'approche :

1. Du point de vue du modèle de transport,
 - La modélisation est pour l'instant limitée à l'étude en conditions totalement saturées, par l'adoption comme phénomène de transport prépondérant la diffusion des espèces en solution dans la porosité. Pour envisager l'étude du régime insaturé et en particulier s'intéresser aux phénomènes de saturation/séchage, il serait intéressant d'étendre le modèle de transport d'espèces aux phénomènes advectifs, de manière similaire au modèle STADIUM de J. Marchand et E. Samson.
 - Une seconde perspective de développement consisterait, maintenant que les algorithmes développés dans le cadre du modèle sous MATLAB ont été fiabilisés, de les réécrire dans un autre langage, plus rapide, comme le Fortran ou le C, afin d'accélérer considérablement le temps d'exécution du modèle. Ainsi, il ne serait plus trop pénalisant d'inclure l'influence des

anhydres dans le modèle.

- L'étude de la lixiviation a mis en évidence une dépendance partielle de l'épaisseur du front de dissolution avec le pas de temps imposé pour le calcul diffusif. Cette influence n'agit pas sur la phénoménologie des réactions, mais est pénalisante lorsque l'on veut faire des prédictions sur les cinétiques des dégradations. De plus, si l'on veut pouvoir utiliser des pas de temps importants, il serait plus judicieux d'exprimer des conditions aux limites (pour l'environnement externe) sous forme de flux plutôt que sous forme de concentrations.

2. Du point de vue du modèle réactif :

- Toutes les études présentées dans ce mémoire ont considéré que les espèces anhydres étaient chimiquement inertes, ce qui a permis en particulier la confrontation des prédictions de notre modèle avec des résultats issus de la littérature. Néanmoins, pour certains matériaux tels que les bétons à poudres réactives ou les pâtes de ciment à faible rapport E/C , qui ont en grande quantité des anhydres résiduels, la prise en compte des anhydres dans les calculs réactifs devient primordiale. Des algorithmes, présentés dans le chapitre précédent, ont été développés dans cette optique, mais ils ralentissent considérablement le temps d'exécution du modèle, ce qui a rendu impossible l'exécution d'un calcul complet de lixiviation à l'eau pure. En particulier, il est nécessaire de remettre à jour la microstructure à intervalles très courts (idéalement à chaque cycle de transport réactif) pour que les espèces solides rendues réactives puissent réagir dès que nécessaire.
- Le comportement chimique des espèces solides est basé sur les dissolutions et les précipitations pour gérer les retours à l'équilibre. Les $C-S-H$ ont un comportement simplifié par l'adoption de deux $C-S-H$ de rapport C/S différents, afin de gérer la décalcification. Il serait judicieux d'implanter l'approche de A.C. Courault et A. Nonat [106] pour modéliser l'évolution des $C-S-H$ à l'aide de lois de complexation de surface. Cette approche a été partiellement implantée mais subsistent encore des problèmes de convergence numérique, liés aux très faibles quantités d'eau disponibles dans les calculs réactifs. De même, avec cette approche, il est possible d'inclure les interactions entre les $C-S-H$ et certaines espèces en solution, telles que les sulfates (comme a fait R. Barbarulo [15]), l'aluminium ou le magnésium (en eau de mer).
- Tous les calculs réactifs ont été faits grâce à une base des données thermodynamiques définie à $20^\circ C$. Si nous voulions envisager le comportement physico-chimique des pâtes de ciment lors d'un changement de température, il serait nécessaire d'obtenir des informations sur les constantes d'équilibre des phases solides en fonction de la température.
- Notre matériau de référence pour les simulations était un ciment CEM I, à faible teneur en C_3A . Pour mettre en évidence certains phénomènes, comme par exemple, en eau de mer, la compétition entre la précipitation d'ettringite et la formation des couches protectrices de brucite et de calcite, il aurait été judicieux d'utiliser aussi des microstructures digita-

lisées d'un ciment ayant une haute teneur en aluminates. L'influence de la présence des sulfates alcalins tels que K_2SO_4 devrait aussi être prise en compte. De même, il serait intéressant d'étudier d'autres matériaux comme les ciments contenant des ajouts tels que les laitiers, les cendres volantes ou la fumée de silice, pour envisager des simulations avec des ciments CEM II à CEM V. Ces études nécessiteraient de compléter en particulier la base de données thermodynamiques.

3. Du point de vue du modèle mécanique :

- La modélisation mécanique qui a été développée à partir des microstructures chimiquement dégradées a permis d'identifier les variables prépondérantes dans l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment lixiviée. Cette caractérisation a pu se faire grâce à l'accès aux modules élastiques des hydrates et anhydres, à la suite des essais de nanoindentation publiés dans la littérature. Il serait intéressant maintenant d'effectuer des études similaires pour caractériser les résistances résiduelles, en traction ou en compression. La démarche d'étude serait assez similaire, dès lors que les données nécessaires (résistances en traction ou en compression de chaque phase solide, lois de comportement locales) sont disponibles. Par contre un tel calcul devient rapidement plus complexe, puisqu'à chaque élément doit être associé une loi de comportement spécifique et non pas simplement un module d'élasticité. D'autre part, pour accéder aux contraintes de rupture il est aussi nécessaire d'identifier les caractéristiques de cohésion entre hydrates, car la rupture d'une pâte de ciment peut intervenir par rupture des hydrates mais aussi par perte de cohésion entre les cristaux.
- Le modèle mécanique qui a servi à caractériser l'endommagement chimique a été appliqué dans ce mémoire à la lixiviation des matériaux cimentaires, et donc à une agression chimique qui conduit à un accroissement de la porosité capillaire. En parallèle, il serait judicieux d'essayer de caractériser l'endommagement chimique lors d'une agression chimique qui tend à fermer la porosité capillaire, par précipitations d'espèces solides, comme l'attaque sulfatique externe, par exemple. D'autre part, cette simulation permettrait d'étudier les problèmes liés à la précipitation confinée d'hydrates dans une matrice rigide.

Il est clair que les développements de certaines perspectives agissent sur d'autres : la réécriture du modèle de transport dans un langage plus rapide que `Matlab` accélérerait considérablement l'exécution du modèle, ce qui permettrait par exemple d'envisager une mise à jour plus fréquente des microstructures pour les calculs mécaniques ou pour l'identification des espèces anhydres.

Bibliographie

- [1] ATILH CNRS. Ecole thématique 'physique, chimie et mécanique des matériaux cimentaires', 2003.
- [2] E. MOUDILOU. *Cinétiques de mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2000.
- [3] S. BRAULT. *Modélisation du comportement à la lixiviation à long terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, France, 2001.
- [4] Y. F. YOUNG. Volume relationships for $C - S - H$ formation based on hydration stoichiometries. L.J. Struble P.W. Brown, editor, *Microstructural development during hydration of cement*, pages 313–322. Material Research Society Symposium, vol 85, 1987.
- [5] V. MATTE. *Durabilité des bétons à ultra hautes performances : rôle de la matrice cimentaire*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, 1999.
- [6] H.F.W. TAYLOR. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(6) : 464–467, 1986.
- [7] P. LONGUET L. BURGLEN A. ZELWER. La phase liquide du ciment hydraté, 1974. Publication technique CERILH n°219.
- [8] H. MINARD. *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C_3S , C_3A , suflates alcalins*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2003.
- [9] M. REGOURD H. HORNAIN. Applications de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*, 693 : 73–87, 1975.
- [10] F.W. LOCHER. Die festgeit des zements. *Beton*, 7 : 247–249, 1976.
- [11] J.H. THOMASSIN M. REGOURD P. BAILLIF J.C. TOURAY. Etude de l'hydratation initiale du silicate bicalcique par spectrométrie de photoélectrons. *Compte-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 290 : 1–3, 1980.
- [12] M. REGOURD J.H. THOMASSIN P. BAILLIF J.C. TOURAY. Study of the early hydration of Ca_3SiO_5 by X-ray Photoelectron Spectrometry. *Cement and Concrete Research*, 10 : 223–230, 1980.
- [13] S.A HAMID. The crystal structure of 11 Å tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}].1H_2O$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 154 : 189–198, 1981.

- [14] C. PORTENEUVE. *Caractérisation de bétons par résonance magnétique nucléaire : application à l'étude de l'altération par l'eau*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, France, Juin 2001.
- [15] R. BARBARULO. *Comportement des matériaux cimentaires : action des sulfates et de la température*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, et Université Laval, Québec, Canada, 2002.
- [16] I. KLUR B. POLLET J. VILRET A. NONAT. *C – S – H structure evolution with calcium content by multinuclear nmr*. Springer-Verlag, editor, *Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of cement-based materials, 2nd International Conference*, pages 119–141, 1998.
- [17] C. CARDE. *Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France, 1996.
- [18] S. KAMALI. *Modélisation de la lixiviation de matériaux cimentaires, application à de différents ciments dans différents environnements*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, Février 2003.
- [19] M. REGOURD H. HORNAIN B. MORTUEUX. Résistance à l'eau de mer des ciments au laitier. *Silicates Industriels*, 42 : 19–27, 1977.
- [20] M. MORANVILLE. Implications of curing temperatures for durability of cement-based systems. K.L. Scrivener J.F. Young, editor, *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Materials*, pages 211–218, 1997.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] T.C. POWERS. Physical properties of cement paste. *4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC*, pages 577–611, 1960.
- [24] R.F. FELDMAN P.J. SEREDA. A model for hydrated portland paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Materials and Structures*, 6 : 509–519, 1968.
- [25] M. STROEVEN. *Discrete numerical modelling of composite materials*. PhD thesis, Delft University, 1999.
- [26] K. VAN BREUGEL. *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. PhD thesis, Delft University, Danemark, 1991.
- [27] 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.
- [28] 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.

-
- [29] K. VAN BREUGEL. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 25(3) : 522–530, 1995.
- [30] S. REMOND. *Evolution de la microstructure des bétons contenant des déchets au cours de la lixiviation*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, Novembre 1998.
- [31] E. J. GARBOCZI D. P. BENTZ. The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model. *Cement and Concrete Research*, 31 : 1501–1514, 2001.
- [32] D. P. BENTZ. Three-dimensional computer simulation of portland hydration and microstructure development. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1) : 3–21, 1997.
- [33] D. P. BENTZ O. M. JENSEN K. K. HANSEN J. F. OLESEN H. STANG C. J. HAECKER. Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strains and stresses in cement-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1) : 129–135, 2001.
- [34] D. P. BENTZ. CEMHYD3D : a three dimensional cement hydration and microstructure development modelling package. Rapport technique, National Institute of Standards and Technology, April 2000. NISTIR 6485.
- [35] D. P. BENTZ. Modelling cement microstructure : pixels, particles and property prediction. *Materials and Structures*, 32 : 187–195, 1999.
- [36] D. P. BENTZ S. REMOND. Incorporation of fly ash into a 3D cement hydration microstructure model. Rapport technique, National Institute of Standards and Technology, 1999. Note technique NISTIR 6050.
- [37] D. P. BENTZ E. J. GARBOCZI E. S. LAGERGREN. Multi-scale microstructural modeling of concrete diffusivity : Identification of significant variables. *Journal of Cement, Concrete and Aggregates*, pages 129–139, June 1998.
- [38] E. J. GARBOCZI D. P. BENTZ. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete. *Advanced Cement-Based Materials*, 8 : 77–88, 1998.
- [39] V. MATTE M. MORANVILLE F. ADENOT C. RICHEL J. M. TORRENTI. Simulated microstructure and transport properties of ultra-high performance cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 : 1947–1954, 2000.
- [40] 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.
- [41] P. NAVI C. PIGNAT. Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29 : 507–514, 1999.
- [42] 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.
-

- [43] H. M. JENNINGS. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound. *Journal of the American Ceramic Society*, 69 : 790–795, 1986.
- [44] H. M. JENNINGS. Microstructural analysis of hydrated alite paste. *Journal of Materials Science*, 21 : 4053–4059, 1986.
- [45] P. NAVI C. PIGNAT. Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space. *Advanced Cement-Based Materials*, 4 : 58–67, 1996.
- [46] P. NAVI C. PIGNAT. Effects of cement size distribution on capillary pore structure on the simulated cement paste. *Computational Materials Science*, 29 : 285–293, 1999.
- [47] C. PIGNAT P. NAVI K. SCRIVENER. Caractérisation de l'espace poreux dans la pâte de ciment hydratée. *Troisième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, LMT, ENS de Cachan, France*, 2002.
- [48] R. ANDREU J.A CEJUDO E. S. SANCHEZ MARCOS. IONPIT : a full implementation of Pitzer's ion interaction treatment. *Computers and Chemistry*, 9(3) : 185–190, 1995.
- [49] D.L. PARKHURST C.A.J. APPELO. User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Rapport technique, US Department of the Interior, US Geological Survey, 1999. Water resources investigation Report 99-4259.
- [50] A. NYSTROM CLAESSON K. ANDERSSON. PHRQKIN, a program simulating dissolution and precipitation kinetics in groundwater solutions. *Computers & Geosciences*, 22(5) : 559–567, 1995.
- [51] A.T. EMREN. CRACKER : a program coupling inhomogeneous chemistry and transport. *Computer & Geosciences*, 24(8) : 753–763, 1997.
- [52] S BORJESSON A. EMREN C. EKKBERG. A thermodynamic model for the calcium silicate hydrate gel, modelled as a non-linear binary solid solution. *Cement and Concrete Research*, 27(11) : 1649–1657, 1997.
- [53] 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*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France, 1994.
- [54] O. TRUC J. P. OLLIVIER L. O. NILSSON. Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test - MsDiff code. *Cement and Concrete Research*, 30 : 1581–1592, 2000.
- [55] J. MARCHAND B. GERARD. New developments in the modeling of mass transport processes in cement-based composites : a review. V.M., editor, *Second (2nd) Canmet/ACI. Advances in Concrete Technology, International Symposium*, 1995.
- [56] J. MARCHAND B. GERARD A. DELAGRAVE. Ion transport mechanisms in cement-based materials. J.P. Skalny, editor, *Materials science of concrete V*, 1995.

-
- [57] R. BARBARULO J. MARCHAND K. A. SNYDER S. PRENE. Dimensional analysis of ionic transport problems in hydrated cement systems. *Cement and Concrete Research*, 30 : 1955–1960, 2000.
- [58] F. ADENOT. *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 1992.
- [59] K. FUJI W. KONDO. Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C. *Journal of Chemical Society, Dalton trans 2* : 645–651, 1981.
- [60] B. GERARD. *Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage des déchets radioactifs*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, et Université Laval, Québec, Canada, 1996.
- [61] A. DELAGRAVE. *Etude des mécanismes de pénétration des ion chlore dans les bétons conventionnels et à hautes performances*. PhD thesis, Université Laval, Québec, Canada, 1996.
- [62] J. MAZARS. *Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non linéaire et à la rupture de béton de structure*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, France, 1984.
- [63] J. MARCHAND. Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to aggressive chemical environment. *Materials and Structures*, 34 : 195–2000, 2000.
- [64] J. MARCHAND D.P. BENTZ E. SAMSON Y. MALTAIS. Influence of calcium hydroxide dissolution on the transport properties of hydrated cement systems. American Ceramic Society, editor, *Materials Science of Concrete : calcium hydroxyde in concrete, special volume*, pages 113–129, 2001.
- [65] E. SAMSON J. MARCHAND. Numerical solution of the extended nernst-planck model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 215 : 1–8, 1999.
- [66] E. SAMSON G. LEMAIRE J. MARCHAND J.J. BEAUDOIN. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science*, 15 : 285–294, 1999.
- [67] M. BUIL J.P. OLLIVIER. Conception des bétons : la structure poreuse. *La durabilité des bétons*, pages 57–106. Presses de l'ENPC, Paris, 1992.
- [68] W.H. PRESS B.P. FLANNERY S.A. TEULOSKY W.T. VETTERLING. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1992. Fortran Version.
- [69] E. J. GARBOCZI D.P. BENTZ. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. *Journal of Material Science*, 27 : 2083–2092, 1992.
- [70] D.P. BENTZ O.M. JENSEN A.M. COATS F.P. GLASSER. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete research*, 30 : 953–962, 2000.
- [71] F. BADOUIX. *Modélisation de l'altération à long terme des bétons : prise en compte de la carbonatation*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, 2000.
-

- [72] Y. FUJIWARA T. MAYURA E. OWAKI. Degradation of concrete buried in soil with saline ground water. *Nuclear Engineering and Design*, 138 : 143–150, 1992.
- [73] C. LE BELLEGO. *Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : étude expérimentale et analyse numérique*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, 2001.
- [74] D. ROTHSTEIN J.J. THOMAS B.J. CRISTENSEN H.M. JENNINGS. Solubility behavior of $Ca-$, $S-$, $Al-$ and $Si-$ bearing solid phases in portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement and Concrete Research*, 32 : 1663–1671, 2002.
- [75] P.K. MEHTA. Performance of concrete in marine environment. *ACI SP-65*, pages 1–20, 1980.
- [76] J. MARCHAND. Prédiction de la performance de structures de béton exposées à des environnements chimiquement agressifs -validation à partir d'observations en service. *(RF)²B : Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton : 3^{ème} édition des journées scientifiques*, pages 9–15, 2002.
- [77] M. REGOURD. L'action de l'eau de mer sur les ciments. *Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics*, 329 : 86–102, 1975.
- [78] M. REGOURD. Résistance chimique du ciment à l'eau de mer. *Revue Internationale des Hautes Températures et Réfractaires*, 3 : 139, 1977.
- [79] T.R.S. WILSON. Salinity and the major elements of seawater. RILEY and London SKIRROW, Academic Press, editors, *Chemical Oceanography*, volume 1, pages 365–413, 1975.
- [80] G. COPIN-MONTEGUT. Le sel de la mer, 2003. Notes de cours de l'Observatoire Océanologique de Villefrance sur Mer, France, téléchargeable sur <http://www.obsvlf.fr/Enseignement/enseignants/copin/fr>.
- [81] D. HAUSMANN. Steel corrosion in concrete, how does it occur. *Materials Protection*, 6(11) : 19–23, 1967.
- [82] A. RAHARINAIVO G. GRIMALDI. Forecasting the condition of corrosion of a reinforced concrete structure under corrosion. *IABSE Symposium*, 1995.
- [83] E. GUILLON M. MORANVILLE. Physical and chemical modeling of portland cement pastes under seawater attack. *Advancing concrete through science and engineering*, 21-26 mars 2004.
- [84] E. GUILLON M. MORANVILLE. Durabilité du béton : modélisation des phénomènes physico-chimiques précédant l'initiation de la corrosion des armatures. *Quatrième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Sherbrooke, Québec, Canada*, 25-26 août 2003.
- [85] C. CARDE R. FRANCOIS J.M. TORRENTI. Leaching of both calcium hydroxyde and $C - S - H$ from cement paste : modelling the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, 26(8) : 1257–1268, 1996.

-
- [86] E. J. GARBOCZI. Finite element and finite difference programs for computing the linear elastic and elastic properties of digital images of random materials. Rapport technique, National Institute of Standards and Technology, 1998. Note technique NISTIR 6269.
- [87] G. FAGERLUND. The elastic moduli of concrete. *Proceedings of the International RILEM Symposium on pore structure and properties of materials*, pages D129–D141, 1973.
- [88] W.C. OLIVER G.M. PHARR. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Material Research*, 7 : 1564–1583, 1992.
- [89] K. VELEZ S. MAXIMILIEN D. DAMIDOT G. FANTOZZI F. SARRENTINO. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 31 : 555–561, 2001.
- [90] K. VELEZ F. SARRENTINO. Characterization of cementitious materials by nanoindentation. M. Gawlicki W. Kurdowski, editor, *Kurdowski Symposium : "Science of Cement and Concrete"*, pages 67–77, 2001.
- [91] T.I. ZOHDI P.J.M. MONTEIRO V. LAMOUR. Extration of the mechanical properties of dense ettringite from porous compacts. *International Journal of Fracture*, 115 : 49–54, 2002.
- [92] Z. HASHIN. The elastic moduli of hererogeneous materials. *Journal of Applied Mechanics*, 29 : 143–150, 1962.
- [93] Z. HASHIN S. SHTRIKMAN. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of Applied Mechanics*, 11 : 127–140, 1963.
- [94] R. LE ROY. *Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, 1996.
- [95] J.D. ESCHELBY. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, volume A241, pages 376–396, 1957.
- [96] T. MORI K. TANAKA. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21 : 571–574, 1973.
- [97] Y. BENVENISTE. A new approach for the application of mori-tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6 : 147–157, 1987.
- [98] V. KOUNDY E. GUILLON Q.C HE. A multi-scaled approach for reinforced concrete walls and its application to PWR reactor containment walls. *The ninth International Conference on Computing in Civil and Building Engineering, Taipei, Taiwan*, 3-5 avril 2002.
- [99] E. GUILLON F. BENBOUDJEMA M. MORANVILLE. Modelling the mechanical evolution of a chemically degraded cement paste at the microstructure scale. *FRAMCOS V, linking scales : from nanostructure to infrastructures*, pages 555–562, 19-24 avril 2004.
-

- [100] J.J. BEAUDOIN R.F. FELDMAN. A study of mechanical propoerties of autoclaved calcium silicate systems. *Cement and Concrete Research*, 5 : 103–118, 1975.
- [101] V. KADLECEK. Response of various strengths of concrete on its porosity. *International RILEM Syp., On pore Structure and Properties of Materials*, pages D189–D202, 1973.
- [102] F. BABALIEVSKI. Percolation thresholds and percolation conductivities of octogonal and dodecagonal quasicristalline lattices. *Physica Acta*, 220 : 245–250, 1995.
- [103] E.J. GARBOCZI D.P. BENTZ N.S. MARTYS. Digital images and computer modeling. *Experimental pethods in the physical sciences, volume 35, methods in the physics of porous media*, chapter 1, pages 1–41. Academic Press, 1999.
- [104] E. GUILLON. Caractérisation micromécanique d'une pâte de ciment chimiquement dégradée. *Concours Jeunes Chercheurs, XXII^{emes} Rencontres Universitaires du Génie Civil*, 3-4 juin 2004.
- [105] E. SAMSON J. MARCHAND J. J. BEAUDOIN. Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials. *Cement and Concrete Research*, 30 : 1895–1902, 2000.
- [106] A.C.COURAULT. *Stœchiométrie des C – S – H et propriétés dans différents environnements chimiques. Modélisation expérimentale*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2001.

Annexe A

Mise en place du cadre thermodynamique

Considérons la microstructure de la pâte de ciment, ensemble de la phase solide et de l'espace poreux, comme un *système*. Ce système, multiphasique, peut échanger de la matière et de la chaleur avec l'environnement extérieur. Thermodynamiquement parlant, un tel système est dit *ouvert*, au contraire d'un système fermé qui n'échange que de la chaleur avec l'extérieur ou un système isolé qui n'échange rien.

Différentes fonctions d'état comme l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'énergie libre F et l'enthalpie libre G permettent de décrire l'état thermodynamique du système. A chaque variable thermodynamique sont associées deux variables internes pouvant être la température T , la pression P , le volume V ou l'entropie du système S . Les évolutions de ces fonctions d'état en fonction des variables internes s'expriment, pour un système ouvert et *sans réaction interne*, par :

$$dU = -PdV + TdS, \quad (\text{A.1})$$

$$dH = VdP + TdS, \quad (\text{A.2})$$

$$dF = -PdV - SdT, \quad (\text{A.3})$$

$$dG = VdP - SdT. \quad (\text{A.4})$$

L'enthalpie libre G est une grandeur couramment utilisée en thermochimie. Elle permet de caractériser l'état du système avec deux variables intensives, la pression et la température du système. En particulier, la variation de G entre deux états d'un système fermé, à température et à pression constante, caractérise une réaction interne au système. L'équilibre du système est ainsi défini, toujours pour T et P constants, par la relation $\Delta G = 0$.

Considérons notre système défini par k constituants distincts pouvant réagir, leur nombre respectif de moles est $n_{i(1 \leq i \leq k)}$. La forme différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i(i \neq j)}} dn_j. \quad (\text{A.5})$$

A. Mise en place du cadre thermodynamique

Par identification avec l'équation A.4 nous obtenons les expressions des dérivées partielles par rapport à T et P . Introduisons la fonction *potentiel chimique* μ_j de l'espèce j par la relation :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i (i \neq j)} . \quad (\text{A.6})$$

Ce potentiel caractérise l'évolution de la quantité de l'espèce j à pression, température et évolution des autres espèces constantes.

Les propriétés d'extensivité de la fonction d'état G permettent de déterminer la relation suivante :

$$G = \sum_{j=1}^k \mu_j n_j, \quad (\text{A.7})$$

ce qui permet de dire que l'enthalpie libre d'un système est uniquement reliée aux potentiels chimiques des espèces composant le système.

Annexe B

Écriture de l'équation de Nernst-Planck

Dans sa forme générale, le flux \vec{J}_i d'une espèce ionique notée i , sous l'influence du gradient du potentiel électrochimique μ_i s'écrit :

$$\begin{aligned}\vec{J}_i &= -\frac{D_i}{RT}c_i\vec{\nabla}\mu_i \\ &= J_{x,i}\vec{x} + J_{y,i}\vec{y} + J_{z,i}\vec{z}\end{aligned}\quad (\text{B.1})$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et c la concentration.

Projetons l'équation B.1 sur les trois directions du repère. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}J_{x,i} &= -\frac{D}{RT}c\frac{\partial\mu_i}{\partial x} \\ J_{y,i} &= -\frac{D}{RT}c\frac{\partial\mu_i}{\partial y} \\ J_{z,i} &= -\frac{D}{RT}c\frac{\partial\mu_i}{\partial z}.\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

Le potentiel électrochimique est décomposé en une partie chimique et une partie électrique. On pose :

$$\mu_i = \mu_{\text{chimique}} + \mu_{\text{électrique}}, \quad (\text{B.3})$$

La projection du flux sur la direction \vec{x} s'exprime alors :

$$J_{x,i} = -c\frac{D}{RT}\left(\frac{\partial\mu_{\text{chimique}}}{\partial x} + \frac{\partial\mu_{\text{électrique}}}{\partial x}\right). \quad (\text{B.4})$$

La thermodynamique des processus irréversibles permet d'écrire :

$$\mu_{\text{chimique}} = \mu^0 + RT\ln(c_i\gamma_i) \quad (\text{B.5})$$

$$\mu_{\text{électrique}} = z_iF\Psi \quad (\text{B.6})$$

Dans ce cas on obtient :

$$J_{x,i} = -c\frac{D}{RT}\left(RT\frac{\partial(\ln(c_i) + \ln(\gamma_i))}{\partial x} + z_iF\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right), \quad (\text{B.7})$$

et l'on peut développer :

$$\frac{\partial \ln(c_i)}{\partial x} + \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x} = \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(c_i)}\right). \quad (\text{B.8})$$

Après simplification, nous arrivons à l'équation 1.24. Notons au passage que si l'on néglige le potentiel électrique, ainsi que l'influence du coefficient d'activité ionique nous retrouvons une écriture analogue à la première loi de Fick.