



**HAL**  
open science

## Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires

Ameur El Amine Hamami

► **To cite this version:**

Ameur El Amine Hamami. Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires. Matériaux. Université de La Rochelle, 2009. Français. NNT : . tel-00422681

**HAL Id: tel-00422681**

**<https://theses.hal.science/tel-00422681>**

Submitted on 8 Oct 2009

**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.



---

-Université de La Rochelle – UFR Science-

Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-industrie et Bâtiment

## THÈSE

Présentée par

*Ameur El Amine HAMAMI*

Pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de La Rochelle

Spécialité Génie Civil

# Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires

Thèse soutenue le 17 juin 2009

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	Ahmed Loukili	Professeur à l'École Centrale de Nantes.
<i>Rapporteurs :</i>	Myriam Carcasses	Professeur à l'Université de Toulouse 3.
	Nicolas Burlion	Professeur à Polytech' Lille.
<i>Examineurs :</i>	Abdelkarim Aït-Mokhtar	Professeur à l'Université de La Rochelle
	Philippe Turcry	Maitre de Conférences à l'Université de La Rochelle.

---



## *Remerciements*

Je tiens en premier lieu à remercier tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse :

- Monsieur Ahmed LOUKILI, Professeur à l'École Centrale de Nantes, président du jury.
- Madame Myriam CARCASSÈS, Professeur à l'Université Paul Sabatier – Toulouse, rapporteur de thèse.
- Monsieur Nicolas BURLION, Professeur à Polytech' Lille, rapporteur de thèse.

Mes remerciements particuliers vont à Monsieur Francis ALLARD, Directeur du LEPTIAB, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Sans oublier Monsieur Rafik Belarbi, Directeur du département Mécanique et Génie Civil de l'Université de La Rochelle.

J'adresse également ma plus vive gratitude à mon directeur de thèse et encadrant, Monsieur Abdelkarim AÏT-MOKHTAR, Directeur de l'axe C du LEPTIAB, pour m'avoir intégré dans son équipe de recherche et m'avoir permis d'entamer cette thèse et de la mener à terme dans les meilleures conditions. Son soutien aussi bien scientifique que moral m'a été d'une aide considérable.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur Philippe TURCRY, qui m'a encadré et suivi pendant ces années de thèse. Avec ses qualités scientifiques et humaines, il a su me guider et me motiver. Son aide quant à la réalisation de ce travail m'a été plus que précieuse. Je ne saurai le remercier assez pour sa contribution dans ce travail et le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie mes collègues du laboratoire à commencer par Messieurs Ouali AMIRI, Jérôme LUX et Fabien GENDRON avec qui j'ai collaboré pendant ma thèse, sans oublier mes collègues et amis : Abdelkrim TRABELSI, Khaled BOURBATACHE, Mahfoud TAHLAITI et Akli YOUNSI qui ont toujours été là pour me soutenir moralement et émotionnellement. Avec eux j'ai discuté et débattu de mes travaux, chose qui m'a permis, plus d'une fois, d'y voir plus clair et dénouer certains problèmes. Je remercie également Monsieur Jean-Michel LOCHE, mon tuteur de stage de Master.

Je n'oublie pas de remercier le personnel technique et administratif du laboratoire, en particulier Monsieur Michel TARDIEU.

Quelques lignes ne sauraient transcrire ma gratitude envers ma mère et mon défunt père, qui ont fait de moi ce que je suis, Nassima et mes trois frères. Sans leur amour et leur soutien, je n'aurais jamais eu la force et le courage d'arriver jusque là.

---



*à ma chère mère qui m'a tant donné ;*

*à mon cher père, que Dieu l'accueille dans son vaste Paradis ;*

*à mes chers frères : Adel, Mohamed et Billal ;*

*à ma très chère Nassima.*

---



## ***Résumé***

La composition d'un matériau cimentaire influe sur la formation de sa microstructure et par conséquent sur ses propriétés de transfert déterminant sa durabilité. Celle-ci peut être caractérisée à l'aide d'indicateurs de durabilité. Dans la littérature, il existe très peu de modèles permettant l'estimation de ces indicateurs à partir de la composition d'un matériau cimentaire.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à un indicateur de durabilité particulier : la perméabilité au gaz. Notre objectif consiste à étudier le lien entre la composition d'un matériau cimentaire et sa perméabilité. Dans un premier temps, cette relation est étudiée et analysée à travers une campagne expérimentale sur des pâtes de ciment, mortiers et bétons. Le but est de déterminer l'influence des paramètres de formulation sur la microstructure et sur la perméabilité d'un matériau cimentaire. Ensuite, une étude de modèles donnant la perméabilité d'un matériau cimentaire à partir des caractéristiques de sa microstructure est faite. Pour finir, un modèle permettant de prédire la perméabilité d'une pâte de ciment à partir de ses paramètres de formulation (E/C, surface spécifique Blaine et densité du ciment) est proposé et comparé aux modèles précédents et aux perméabilités expérimentales.

**Mots clés:** Matériaux cimentaires, perméabilité au gaz, modélisation, paramètres de formulation, microstructure, durabilité.

---

## ***Abstract***

Cement-based materials composition affects its microstructure and consequently its transfer properties governing its durability. This later may be characterized using durability indicators. The literature gives practically no models which link these indicators to the composition of a cement-based material.

In this work, we focussed on the gas permeability as a durability indicator. Our objective is the study of the relationship between the permeability of a cement-based material and its composition. Firstly, this relationship is studied and analysed by means of an experimental campaign on different kinds of cementitious materials: cement pastes, mortars and concrete. The aim is to characterize the influence of the composition parameters on the microstructure and on the gas permeability. Then, models giving cement-based materials permeability from their microstructural characteristics were studied. Finally, a model allowing the prediction of the permeability of a cement paste from its composition parameters (W/C, cement Blaine specific surface and cement density) was proposed and compared to the previous models and to the experimental permeability.

**Keywords:** Cement-based materials, gas permeability, modeling, composition parameters, microstructure, durability.

---



## *Table des matières*

Table des matières .....	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre I Synthèse bibliographique.....	5
I.1 Introduction .....	5
I.2 Formulation des matériaux cimentaires .....	6
I.2.1 Constituants des matériaux cimentaires.....	6
I.2.2 Méthodes de formulation des bétons .....	9
I.2.3 Prise en compte de la durabilité dans la formulation.....	13
I.3 Hydratation et microstructure des matériaux cimentaires .....	17
I.3.1 Processus d'hydratation .....	17
I.3.2 Microstructure des matériaux cimentaires .....	18
I.3.3 Modélisation de l'hydratation et de la microstructure .....	30
I.4 Perméabilité des matériaux cimentaires .....	41
I.4.1 Définition de la perméabilité au gaz .....	41
I.4.2 Détermination de la perméabilité intrinsèque .....	43
I.4.3 Techniques de mesure de la perméabilité au gaz et au liquide .....	44
I.4.4 Modélisation de la perméabilité.....	46
I.4.5 Analyse des modèles proposés .....	51
I.5 Conclusion.....	52
Chapitre II Programme expérimental.....	55
II.1 Introduction .....	55
II.2 Matériaux étudiés.....	56
II.2.1 Composition des matériaux .....	56
II.2.2 Formules étudiées.....	57
II.3 Méthodes de caractérisation.....	59
II.3.1 Porosimétrie à l'eau .....	59
II.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure.....	60
II.3.3 Analyse thermogravimétrique <i>ATG</i> .....	60
II.3.4 Isothermes de désorption .....	64
II.3.5 Mesure de la perméabilité au gaz .....	65
Chapitre III Étude expérimentale .....	71
III.1 Introduction.....	71
III.2 Porosité totale des pâtes de ciment et des mortiers .....	71
III.3 Maturité des pâtes de ciment et mortiers .....	76
III.3.1 Résultats bruts .....	76
III.3.2 Analyse critique des résultats.....	78
III.4 Distribution de la taille de pores des pâtes et mortiers .....	82
III.4.1 Effet du rapport E/C.....	82

---

III.4.2 Effet de l'addition et du superplastifiant .....	83
III.4.3 Effet de l'ajout de sable .....	85
III.5 Isothermes de désorption .....	85
III.6 Perméabilité au gaz des pâtes de ciment et mortiers .....	88
III.6.1 Pâtes de ciment .....	88
III.6.2 Mortiers .....	91
III.7 Étude de la microstructure et perméabilité de bétons .....	99
III.7.1 Porosité totale .....	99
III.7.2 Distribution de la taille de pores .....	100
III.7.3 Perméabilité au gaz .....	101
III.8 Conclusion .....	102
Chapitre IV Modélisation de la microstructure et de la perméabilité au gaz à partir des paramètres de formulation .....	105
IV.1 Introduction .....	105
IV.2 Estimation de la perméabilité à partir d'un réseau de capillaires .....	106
IV.2.1 Calcul analytique de la perméabilité d'un réseau déduit de la PIM .....	106
IV.2.2 Calcul numérique de la perméabilité d'un réseau déduit de la PIM .....	108
IV.2.3 Analyse .....	112
IV.2.4 Obtention d'un réseau de pores à partir de la composition .....	113
IV.3 Calcul de la perméabilité à partir d'empilements réguliers de sphères .....	118
IV.3.1 Construction des différents empilements .....	118
IV.3.2 Calcul de la perméabilité .....	120
IV.3.3 Résultats des calculs de la perméabilité .....	125
IV.3.4 Bilan de l'étude de la perméabilité des empilements de sphères .....	128
IV.3.5 Étude paramétrique de la perméabilité au gaz .....	129
IV.4 Perméabilité d'une microstructure obtenue par CemHyd3D .....	138
IV.4.1 Construction de la microstructure .....	139
IV.4.2 Calcul de la perméabilité KStokes .....	141
IV.4.3 Analyse et comparaison des résultats .....	143
IV.5 Conclusion .....	144
Conclusion générale et perspectives .....	147
Références bibliographiques .....	153
Annexe A Fabrication des bétons et mortiers .....	163
Annexe B Mesure de la porosité à l'eau .....	165
Annexe C Calcul de $W_{cl}$ – Formule de Bogue .....	169
Annexe D Analyse thermogravimétrique des constituants anhydres des mortiers .....	171
Annexe E Mesure de la perméabilité au gaz .....	175
Annexe F Détermination de la proportion de l'auréole de transition dans un mortier/béton .....	179

---

# Introduction générale

---

Le béton est le matériau le plus utilisé de nos jours dans le domaine de la construction. La production mondiale en 1997 dépassait les 6,4 milliards de m<sup>3</sup> [AIT 00], ce qui équivaut à plus de 1 m<sup>3</sup> par personne par an.

Bien souvent, le béton est formulé avec pour données du cahier des charges son ouvrabilité et ses caractéristiques mécaniques. Sa durabilité (c'est-à-dire sa capacité à conserver au cours du temps ses caractéristiques au sein de la structure) commence néanmoins à être prise en compte dans le processus de formulation. Depuis des années, la communauté scientifique étudiant les matériaux cimentaires a en effet mené des travaux permettant de mieux comprendre les phénomènes nuisant à la durabilité du béton et des structures en béton armé et de proposer des solutions pour prolonger leur durée de vie.

L'AFGC [AFGC 04] a proposé des indicateurs de durabilité, propriétés du matériau ou résultats d'essais de dégradation accélérée en laboratoire, permettant de caractériser la durabilité du béton. Ces indicateurs peuvent être spécifiques à une classe d'exposition environnementale : le coefficient de diffusion des chlorures pour les zones côtières ou encore la quantité de portlandite carbonatable par réaction avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Ils peuvent aussi être plus généraux, comme la porosité et la perméabilité au gaz.

La porosité est l'indicateur le plus utilisé, d'une part, parce qu'elle est facile à mesurer, d'autre part, parce qu'elle quantifie l'espace dans lequel se produisent les transferts d'espèces agressives (chlorures et CO<sub>2</sub> par exemple). En revanche, cette propriété ne donne aucune indication sur la capacité réelle du matériau à laisser ces espèces pénétrer sa porosité. En ce sens, la perméabilité au gaz, propriété du matériau régissant le transfert par perméation selon la loi de Darcy, est un indicateur de durabilité plus fin que la porosité. La perméabilité dépend en effet à la fois de la porosité mais aussi de la géométrie de la microstructure [ABB 00].

Dans le présent travail de recherche, nous nous proposons d'étudier la relation entre la composition d'un matériau cimentaire et la perméabilité au gaz. Notre objectif est de construire un modèle de prédiction de la perméabilité à partir de la composition afin de prendre en compte cet indicateur de durabilité dès la phase de conception du béton.

Dans la littérature, la plupart des modèles de perméabilité sont fonction de données de la microstructure obtenues expérimentalement. Des travaux ont déjà été menés en ce sens au LEPTIAB pour calculer la perméabilité sur la base des données de porosimétrie par intrusion de mercure. En revanche, très peu de travaux de la littérature donnent des modèles permettant de prédire directement la perméabilité d'un matériau cimentaire à partir des paramètres de sa composition.

Notre travail suit la démarche suivante :

- Étude expérimentale de l'influence de la composition sur la microstructure et la perméabilité au gaz. Nous nous proposons d'étudier plusieurs types de matériaux : pâtes de ciment, mortiers et bétons. Les bétons d'aujourd'hui ont des compositions de plus en plus sophistiquées. Quand un béton vibré de résistance ordinaire (BO) possède généralement quatre constituants (eau, ciment, sable et gravillon), un béton autoplaçant (**BAP**) en contient au moins six, avec en plus des constituants d'un **BO** des additions minérales et des adjuvants. Nous nous intéressons ici aux **BAP** formulés avec un filler calcaire.
- Étude de modèles permettant de prédire la perméabilité d'un matériau en se basant sur les données de l'étude expérimentale.
- Construction d'un modèle permettant de prédire la perméabilité à partir de la composition.

Dans cette démarche, ce document comportera quatre chapitres répartis comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les paramètres et méthodes de formulation d'un béton. Nous présentons des modèles reliant la composition d'un matériau cimentaire à sa microstructure. Enfin, nous donnons une description de certains modèles calculant la perméabilité d'un matériau cimentaire (pâte de ciment ou mortier) en fonction des caractéristiques de sa microstructure.

Dans un second chapitre, nous présentons les compositions des matériaux étudiés et leurs constituants. Nous décrivons les moyens employés pour leur caractérisation et le protocole expérimental de mesure de la perméabilité au gaz.

Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude expérimentale des différents matériaux considérés. Cette étude comporte les différents essais de caractérisation, à savoir la porosimétrie (à l'eau et au mercure), l'analyse thermogravimétrique, les isothermes de désorption effectuées sur des pâtes de ciment, et la perméabilité au gaz. A partir de la corrélation entre ces différentes informations, nous déterminons les tendances régissant l'influence de la composition sur la perméabilité au gaz.

Dans un quatrième et dernier chapitre, nous effectuons une étude de certains modèles de perméabilité présentés dans le premier chapitre. Cette étude est faite sur des modèles de réseaux de capillaires déduits à partir de la distribution de la taille des pores obtenue par

porosimétrie par intrusion de mercure. Nous proposons ensuite une modélisation simplifiée de la microstructure d'une pâte de ciment créée à partir d'empilement réguliers de sphères représentant les grains de ciment. Les propriétés de ces microstructures (porosité, taille des sphères) sont déterminées à partir des paramètres de formulation (rapport eau/ciment et propriétés du ciment). La perméabilité est obtenue par une simulation d'écoulement régi par les équations de Stokes. Nous proposons une étude paramétrique de l'effet des données de formulation sur la perméabilité au gaz. À l'issue de cette étude paramétrique nous proposons un modèle donnant la perméabilité en fonction des paramètres de formulation. Enfin, nous étudions le modèle CemHyd3D développé par le NIST. Ce modèle permet la construction d'images de microstructure permettant d'approcher à un certain degré la complexité de la microstructure d'une pâte de ciment. A l'aide d'un code de calcul développé à cet effet, la perméabilité est calculée directement sur l'image obtenue. Nous comparons les résultats de ces différentes modélisations aux résultats expérimentaux afin de valider le modèle proposé d'empilement de sphères, donnant la perméabilité en fonction de la composition.



# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

---

### I.1 Introduction

La connaissance de la microstructure d'un matériau cimentaire joue un rôle primordial quant à la détermination de sa diffusivité hydrique et de sa perméabilité au gaz. La formation de cette microstructure dépend de la composition du matériau, ainsi que de l'état de ses composants. Cette microstructure influe sur les phénomènes de transfert se produisant essentiellement en phase liquide interstitielle du matériau cimentaire poreux. L'étude de ces phénomènes nécessite l'étude de la perméabilité de ces matériaux, qui est un paramètre caractéristique essentiel de la durabilité. Cette perméabilité est le plus souvent mesurée directement au perméamètre, les valeurs obtenues sont représentatives vu la faible porosité des matériaux cimentaires. Cela dit, il existe différents modèles qui estiment cette perméabilité en se basant principalement sur des paramètres globaux liés à la microstructure du matériau tels que le rapport eau/ciment ou encore la porosité et son évolution dans le milieu cimentaire. En outre la connaissance de la distribution et de l'évolution de la porosité du matériau permet la caractérisation des cinétiques de transfert d'agents agressifs à travers celui-ci.

Dans ce qui suit, nous rappelons les différents constituants d'un matériau cimentaire, ainsi que leurs propriétés. Nous présentons ensuite quelques méthodes de formulation de ces matériaux. Nous présentons aussi une synthèse sur l'hydratation des matériaux cimentaires et de ses conséquences sur la porosité. Cela nous permet d'accéder à certains paramètres permettant une meilleure caractérisation de la microstructure et de son développement dans ces matériaux.

Nous abordons par la suite l'étude d'un indicateur de durabilité, la perméabilité au gaz. Pour ce faire, nous donnons ici une définition de cette perméabilité ainsi que les différentes techniques permettant de la mesurer. Nous présentons aussi quelques modèles qui permettent d'estimer la perméabilité au gaz.

À partir des travaux de la littérature concernant ces modèles, une analyse des apports et des points non-encore abordés est effectuée. Cette analyse nous sert de base afin de dégager les voies principales de ce travail de thèse afin de répondre à certains « verrous » scientifiques non-encore élucidés.

## I.2 Formulation des matériaux cimentaires

### I.2.1 Constituants des matériaux cimentaires

Tout mélange contenant du ciment est considéré comme matériau cimentaire. Suivant sa composition en d'autres éléments, le matériau cimentaire peut avoir différentes appellations : pâte de ciment (composée d'eau et de ciment), mortier (composé de pâte de ciment et sable) ou béton (composé de pâte de ciment, sable et gravillons). Ces trois catégories peuvent contenir en plus, selon leur besoin, des additions minérales et des adjuvants. Nous présentons ci-après ces constituants ainsi que leurs principales propriétés.

#### I.2.1.1 Ciment

Les ciments usuels sont également appelés *liants hydrauliques*, étant donné leur capacité à s'hydrater en présence d'eau, qui les transforme d'un état fluide pâteux en un état solide très peu soluble dans l'eau [MEN 04].

Un ciment Portland est composé essentiellement de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO<sub>2</sub>), l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La chaux provient de roches calcaires, les autres éléments proviennent des argiles. Calcaire et argiles sont broyés et portés à une température proche de 1400°C. En début de fusion, les oxydes se combinent pour former les composés suivants [BER 04] :

- ~ Le silicate tricalcique :  $3\text{CaO SiO}_2$ , noté C<sub>3</sub>S (60 à 65 % en masse du ciment) ;
- ~ Le silicate bicalcique :  $2\text{CaO SiO}_2$ , noté C<sub>2</sub>S (20 à 25 % en masse du ciment) ;
- ~ L'aluminate tricalcique :  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ , noté C<sub>3</sub>A (8 à 12 % en masse du ciment) ;
- ~ L'aluminate ferrite calcique :  $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ , noté C<sub>4</sub>AF (8 à 10% en masse du ciment).

Sur la fiche technique d'un ciment, sont fournies les principales caractéristiques dont la masse volumique qui est située généralement entre 3000 à 3200 kg/m<sup>3</sup>, la surface spécifique située entre 250 à 500 m<sup>2</sup>/kg, la granulométrie du ciment, son type (CEM I, CEM II ...), la classe de résistance (32,5 ; 42,5 ; 52,5 ...) et le temps de prise.

Dans la suite, nous utiliserons les termes :

- ~ *Ciment anhydre* pour désigner la poudre de ciment avant son gâchage avec l'eau.
- ~ *Ciment hydraté* pour désigner les composés obtenus par combinaison chimique de l'eau avec le grain de ciment anhydre.

- ~ *Pâte de ciment fraîche* pour le mélange eau-ciment anhydre avant que l'hydratation n'ait conduit à en faire un solide appelé *pâte de ciment durcie*.

### I.2.1.2 Granulats

Les granulats utilisés dans les bétons hydrauliques peuvent avoir diverses origines [BAR 96]. On distingue les *granulats naturels* issus de roches meubles ou massives extraites in situ et ne subissant aucun traitement autre que mécanique (c'est-à-dire concassage, broyage, criblage, lavage, sélection) et les *granulats artificiels* provenant de la transformation thermique de roches, de minerais, de sous-produits industriels (laitiers, scories, etc.) ou encore de la démolition d'ouvrages en béton. Ces derniers étant souvent appelés granulats recyclés.

### I.2.1.3 Additions minérales

Le rôle d'un ajout cimentaire est d'améliorer les caractéristiques du matériau à l'état frais, pour faciliter sa mise en œuvre, ou à l'état durci pour augmenter sa résistance et sa durabilité. Nous pouvons distinguer deux principaux modes d'action d'une addition. Le premier est souvent appelé *effet filler* [KHA 96] [ROS 89] [SEL 87] ; c'est le cas lorsque, grâce à leur finesse, les particules de l'addition peuvent remplir les vides laissés dans l'empilement granulaire formé par le ciment et les granulats. Le deuxième mode d'action est chimique ; l'addition peut avoir un pouvoir de liant, soit par réaction avec l'eau de gâchage (liant hydraulique, tels que les laitiers de hauts fourneaux), soit par réaction avec les hydrates du ciment (par réaction pouzzolanique par exemple).

Les principales additions sont les suivantes :

#### → **Filler calcaires**

Les fillers calcaires sont des produits secs, très fins, issus du broyage, du sciage, de la taille ou du travail de la roche calcaire naturelle. Ils se présentent sous forme de poudres non abrasives, principalement constituées de cristaux rhomboédriques de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de dolomie ( $(\text{Ca},\text{Mg})_2\text{CO}_3$ ) et de quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Quelques carbonates tels que la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), l'ankérite ( $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$ ) et la magnésite ( $\text{Mg}_2\text{CO}_3$ ) sont communément associés aux gisements, en tant que composants mineurs. La dimension maximale des grains, déterminée conformément à la norme EN933-10 doit être inférieure à 2 mm. Le passant au tamis de 63  $\mu\text{m}$  doit, pour sa part, être supérieur à 70 % [MIC 06]. Leur surface spécifique est généralement proche de celle du ciment. Les fillers calcaires ne réagissent pas ou peu chimiquement avec les composants du ciment ou l'eau de gâchage. Quand ils sont ajoutés aux matériaux cimentaires, ils constituent un lieu de nucléation et de germination pour les hydrates [MOU 03][POP 05]. En France, ces fillers calcaires sont beaucoup utilisés dans la fabrication des ciments composés (CEMII/A ou B – L), mais ils peuvent aussi être directement incorporés lors de la fabrication des bétons, notamment des bétons autoplaçants.

→ **Cendres volantes**

Ce sont des particules très fines récupérées par le système de dépoussiérage des centrales thermiques. Elles peuvent avoir plusieurs compositions chimiques et différentes compositions de phase liées au type d'impuretés contenues dans le charbon [AIT 01]. Les cendres utilisées dans les bétons sont dites cendres silico-alumineuses formées essentiellement de silicates et d'alumines qui constituent la phase réactive, mais aussi d'autres éléments (mullite, quartz et magnétite) constituant la phase inerte [ADA 05]. Les cendres volantes peuvent avoir différentes formes. Celles que nous avons citées sont sphériques et peuvent présenter une distribution granulométrique semblable à celle du ciment de Portland.

→ **Fumée de silice**

C'est un sous-produit de la fabrication du silicium récupéré dans le système de dépoussiérage des fumées. D'un point de vue chimique, la fumée de silice est composée essentiellement de silice, sa teneur varie selon le type d'alliage produit. Les particules de la fumée de silice se présentent sous forme sphérique avec des diamètres allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 1 ou 2  $\mu\text{m}$ , de telle sorte qu'une particule de fumée de silice est 100 fois plus petite qu'un grain de ciment [AIT 01]. La fumée de silice a des effets bénéfiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques du béton qui sont dus à l'effet filler et à la réaction pouzzolanique.

→ **Laitiers de hauts fourneaux**

Ce sont des sous-produits de fabrication de la fonte. Ils sont formés de constituants non ferreux, de fondants et de cendres de coke. Ils peuvent être utilisés comme granulats dans le béton. Leur composition en oxydes et leur structure vitreuse obtenue par trempage à l'eau leur confèrent des propriétés hydrauliques latentes, ce qui permet d'envisager leur utilisation en tant qu'addition cimentaires.

#### **I.2.1.4 Adjuvants**

L'utilisation des adjuvants dans les bétons se fait généralement en faible quantité ne dépassant pas 5% de la masse du ciment. On les trouve dans le commerce sous forme de composé organique aqueux formulé spécialement pour les applications béton. Les adjuvants ont pour rôle d'améliorer les propriétés du matériau à l'état frais (ouvrabilité) ou à l'état durci [LAR 02]. Les principales familles d'adjuvant sont les suivantes :

→ **Plastifiants et superplastifiants**

Les plastifiants et superplastifiants provoquent une défloculation des grains de ciment. Ils sont utilisés pour fluidifier un mélange ou pour réduire la quantité d'eau utilisée (jusqu'à 30% au moins dans le cas d'une bonne compatibilité entre l'adjuvant et le ciment).

**→ Agents accélérateur / retardateur de prise**

Les retardateurs de prise sont utilisés pour ralentir la vitesse de prise du matériau. Ils sont pratiques pour des transports de bétons frais sur de longues distances.

Les accélérateurs de prise ont un effet inverse de celui des retardateurs. Ils sont utilisés par temps froid ou en usine de préfabrication où il est parfois nécessaire d'accélérer la prise du béton pour procéder à un démoulage plus rapide.

**→ Agents entraîneurs d'air**

Le béton, une fois malaxé et mis en place, contient un certain volume d'air résiduel dont la fraction volumique est généralement de 1 à 2%. Le rôle d'un entraîneur d'air est de créer un volume d'air occlus supplémentaire, jusqu'à une fraction de l'ordre de 5%, avec pour objectif de rendre le matériau résistant à l'action du gel.

**I.2.2 Méthodes de formulation des bétons****I.2.2.1 Objectifs de la formulation d'un béton**

Formuler un béton consiste à déterminer les proportions de chaque constituant permettant d'obtenir un mélange dont les propriétés seront celles souhaitées par l'utilisateur [LAR 00]. En termes mathématiques, la formulation revient à déterminer un système d'équations sur les  $n$  inconnues que sont les proportions des constituants. On raisonne généralement sur un volume de béton de  $1 \text{ m}^3$ . La première équation est donc l'égalité de la somme des volumes des constituants et de ce volume unité. Les  $(n-1)$  autres équations doivent relier les proportions aux propriétés du matériau. Le nombre de constituants d'un béton est au minimum de quatre : gravillons, sable, ciment et eau. Le nombre d'équations reliant propriétés et proportions doit donc être, dans le cas le plus simple, de trois.

Le cahier des charges porte, quant-à-lui, sur les propriétés du béton à l'état frais et à l'état durci. Dans le cas de l'état frais, il est souvent réduit à une valeur d'affaissement au cône d'Abrams, la mesure courante de l'ouvrabilité du béton. La propriété visée pour le béton durci est, dans le cas le plus général, la résistance à la compression à 28 jours.

Dans la pratique actuelle, le nombre de constituants et le nombre de propriétés visées se limitent rarement aux valeurs données ci-dessus. Les bétons sont aujourd'hui formulés couramment avec des adjuvants et des additions minérales, avec pour objectif des propriétés aussi variées que le temps de prise, la résistance au gel, la résistance au jeune âge, etc. Le processus de formulation d'un béton devient par conséquent de plus en plus complexe, nécessitant des outils de plus en plus sophistiqués.

Quelle que soit l'efficacité de la méthode de formulation, le processus de formulation intègre nécessairement une phase de vérification de la composition obtenue théoriquement, par des

essais en laboratoire, ou directement en centrale à béton (mesures des propriétés visées et ajustement éventuel des dosages des constituants).

Nous présentons dans la suite quelques méthodes de formulation, l'apport de la réglementation et la prise en compte de la durabilité dans le cahier des charges de formulation.

### I.2.2.2 Méthodes classiques de formulation des bétons

Les approches classiques de la formulation sont notamment celles développées par Faury, Caquot et Dreux-Gorisse [BER 04b]. Dans ces méthodes, les propriétés principalement visées sont l'affaissement au cône d'Abrams et la résistance à la compression à 28 jours. Deux étapes s'imposent lors de la formulation d'un béton. La première consiste en la détermination des dosages en ciment et en eau à partir de la formule de Bolomey donnée par l'expression (I.1).

$$f_{C28} = G \cdot \sigma_C \left( \frac{C}{E} - 0,5 \right) \quad [\text{MPa}] \quad \text{I.1}$$

Où :  $f_{C28}$  (MPa) est la résistance moyenne du béton à obtenir à 28 jours ;  $\sigma_C$  (MPa) est la classe vraie du ciment utilisé ; G (sans dimension) est un coefficient qui dépend de la qualité ainsi que de la taille des grains.

La méthode Dreux-Gorisse propose de fixer le dosage en ciment C à partir du rapport E/C et de l'affaissement désiré sur la base de données empiriques regroupées dans un abaque. Il reste alors à en déduire le dosage en eau efficace E.

La seconde concerne la détermination du dosage en granulats, par exemple en utilisant la méthode Dreux-Gorisse [DRE 86], qui est l'une des plus utilisées en France. Cette étape consiste à trouver les proportions des granulats de façon à obtenir un mélange qui peut être compacté à une masse volumique maximale sans trop d'effort [NEV 00].

Même si ces méthodes classiques sont très utilisées, elles deviennent néanmoins de plus en plus limitées car elles ne prennent pas en compte l'utilisation des adjuvants et des additions minérales, ainsi que les propriétés du béton autres que la résistance à 28 jours.

### I.2.2.3 Méthodes récentes de formulation des bétons

Il existe de nos jours des méthodes modernes utilisant l'ensemble des constituants des bétons d'aujourd'hui (ciments composés, additions minérales, adjuvants,...etc). Différents modèles empiriques ou semi-empiriques ont été développés dans ce sens permettant de formuler des bétons, en tenant compte des différentes propriétés que peuvent avoir ces bétons aussi bien à l'état frais que durci.

**→ Méthode basée sur BétonlabPro**

Le LCPC a développé une méthodologie pour relier les propriétés du béton et sa composition, mise en œuvre dans le logiciel BétonlabPro. Ce logiciel est disponible depuis 1999, il a été précédé par Bétonlab (1993-1996) qui avait un rôle similaire, et René – LCPC (1994 – 1999) qui est un logiciel d’optimisation granulaire.

La démarche de ce moyen de formulation de bétons se base principalement sur une analyse de la structure granulaire du matériau. Trois étapes sont successivement parcourues : celle de l’empilement sec, dont on cherche à prévoir la compacité et la ségréabilité ; celle de l’empilement humide (béton frais), intéressant par ses propriétés rhéologiques ; et celle du mélange durci donnant les propriétés mécaniques du matériau [LAR 99].

Le logiciel peut donner, à partir des données caractéristiques des constituants d’un béton, une simulation de tout mélange faisant appel à ces derniers. Par la suite, si l’utilisateur doit respecter un certain cahier des charges, BétonlabPro peut optimiser la formule. Une fois les constituants choisis, il suffit de fixer des valeurs ou des intervalles pour les propriétés du matériau et indiquer selon quel critère l’optimisation doit se faire (en général, le coût par m<sup>3</sup>). Le logiciel recherchera alors la formule optimale qu’il faut néanmoins tester en laboratoire pour une éventuelle correction lorsque les propriétés recherchées ne seraient pas tout à fait atteintes [LAR 99].

**→ Méthode basée sur VCCTL**

Le VCCTL (Virtual Cement and Concrete Testing Laboratory) est un logiciel se présentant sous forme d’une plateforme en ligne. Son développement a débuté en janvier 2000 au sein de la Division de Recherche en Matériaux et Constructions au NIST (National Institute of Standards and Technology). Le noyau du logiciel est un modèle de simulation de l’hydratation et du développement de la microstructure des matériaux cimentaires (modèle qui sera présenté dans la partie I.3.3).

Le but de ce logiciel est de fournir un laboratoire d’essais virtuel qui peut être employé pour explorer les propriétés de la pâte de ciment et du béton. Il se base sur une distribution granulaire des composants (ciment, addition, granulats) du matériau à l’état sec. Le logiciel permet de simuler l’hydratation ainsi qu’une cure, et calcule les propriétés thermiques et mécaniques du matériau durci, et les propriétés de transport du matériau en fonction des conditions de cure.

**I.2.2.4 Le cas particulier des bétons modernes**

On désigne par bétons modernes, par opposition aux bétons courant ou ordinaire, les bétons hautes performances (BHP) apparus durant les années 1990, ainsi que les bétons autoplaçants (BAP) qui ont vu le jour au Japon à la fin des années 1980 [OKA 03] et utilisés en Europe depuis le début des années 2000.

Leurs propriétés spécifiques sont atteintes grâce à des proportions et des constituants différents de ceux qu'on rencontre dans les bétons ordinaires. Les méthodes classiques de formulation ne permettent donc pas de les concevoir.

→ **Béton hautes performances**

Par convention, un BHP se définit par sa résistance en compression à 28 jours supérieure à 60 MPa. Pour obtenir un BHP, il est préférable de disposer de granulats de bonne qualité. Cependant, le point critique est la compatibilité entre le ciment et l'adjuvant, c'est-à-dire la capacité du superplastifiant à défouler et à lubrifier un ciment, à un faible rapport E/C [LAR 02].

Les BHP courants comportent des dosages élevés en ciment CEM I (de l'ordre de 400 – 450 kg/m<sup>3</sup>). Le recours aux fumées de silice ne devient véritablement nécessaire que pour des résistances spécifiques de 80 MPa et plus, mais on l'utilise parfois à des niveaux inférieurs, car cette addition a l'avantage de réduire significativement la viscosité plastique du béton frais.

La consistance requise est généralement fluide à très fluide, car pour des affaissements inférieurs à 20 cm, le risque est important d'évoluer vers des bétons plastiques, voire fermes, difficiles à mettre en œuvre.

Bien souvent, ce n'est pas la résistance à 28 jours qui commande la prescription des BHP mais plutôt la résistance au jeune âge, ou encore la durabilité. Toutes les propriétés de transport – perméabilité, diffusivité des ions chlorures, etc. – évoluent dans le sens d'un transfert plus difficile, ce qui fait des BHP des matériaux particulièrement indiqués pour les ambiances marines [LAR 02].

→ **Béton autoplaçant / autonivelant**

Les bétons autoplaçants sont utilisés pour remplacer des bétons ordinaires là où ces derniers deviennent vraiment difficiles à mettre en œuvre. Donc la principale différence réside dans leurs propriétés à l'état frais, la résistance finale à 28 jours demandée reste plus ou moins la même que celle des bétons ordinaires. Or par expérience, il a été démontré que cette gamme de résistance est facilement atteinte par les BAP.

Ces matériaux ont pour particularité d'être mis en place par le seul effet de la gravité, sans vibration ni compactage mécanique. En termes de composition, et par rapport à des bétons classiques, les BAP se caractérisent par un plus faible rapport gravillon/sable, un volume de pâte supérieur et l'utilisation systématique de superplastifiant.

À l'heure actuelle, la plupart des BAP sont fabriqués de manière empirique, les méthodes classiques telles que Dreux-Gorisse ne prennent en compte ni l'adjuvant ni les additions minérales et se trouvent donc non adaptées à ce type de bétons. Cette formulation se fait donc sur la base de savoir-faire acquis avec le temps. De façon générale, en se fiant à cette

expérience acquise, des plages se sont dessinées pour chaque constituant rendant la formulation plus facile par tâtonnement sur ces plages là [TUR 04] :

- le volume de gravillons est limité en prenant un rapport massique gravillons/sable proche de 1.
- Le volume de pâte varie entre 330 et 400 l/m<sup>3</sup> de BAP fabriqué.
- La masse de ciment est supérieure ou égale au minimum requis par la norme BPE (P18-305), soit généralement de 300 à 350 kg/m<sup>3</sup>. En complément, la masse d'addition se situe entre 120 et 200 kg/m<sup>3</sup>.
- Le dosage en superplastifiant ne dépasse pas 5% de la masse du ciment.

## **I.2.3 Prise en compte de la durabilité dans la formulation**

### **I.2.3.1 La norme NF-EN 206-1**

La norme NF-EN 206-1 intitulée « Béton. Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité » est entrée en vigueur le 20 avril 2004 en remplacement de la norme BPE (NF P 18-305) de 1996. Cette norme spécifie les exigences applicables aux matériaux constitutifs du béton, aux propriétés du béton frais et durci et à leur vérification, à la qualification du béton, à la livraison du béton frais, aux procédures de contrôle de production et précise les critères de conformité et la méthodologie de leur évaluation.

Dans cette norme, nous trouvons une classification des expositions in-situ des éléments en béton armé. La norme donne les exigences relatives à chaque classe d'exposition en terme de rapport E/C maximal, type et classes de constituants permis, dosage minimal en ciment, résistance minimale à la compression, ainsi que la teneur en air dans le béton. Le Tableau I.1 résume ces différentes classes ainsi que les prescriptions pour chacune d'elles et propose les valeurs adoptées par une approche prescriptive, qui n'est autre que l'approche traditionnelle des bétons [ROZ 07].

En pratique, la norme peut servir de support à la formulation d'un béton. À cet effet, on se fixe la quantité minimale de ciment imposée par la norme, puis on calcule le rapport E/C par la formule empirique de Bolomey qui doit vérifier la valeur imposée par la norme. On dose les granulats suivant l'approche de Dreux par exemple. Enfin, on vérifie l'ouvrabilité du béton par un test d'affaissement et l'on ajuste le dosage en eau ou bien on ajoute un plastifiant en fonction du résultat.

En complément, la norme admet une autre démarche pour la formulation : l'approche performantielle. C'est une approche comparative, c'est-à-dire que l'on est autorisé à formuler un béton qui ne respecte pas la démarche prescriptive (un béton avec un dosage en ciment inférieur aux limites réglementaires et un E/C supérieur) à condition de prouver qu'il est équivalent en terme de performances (résistance et propriété de durabilité correspondant à

l'environnement) à un béton respectant cette démarche prescriptive, d'où la nécessité de disposer d'indicateurs de durabilité, fiables et reconnus.

### **I.2.3.2 Les indicateurs de durabilité**

Le cahier des charges pour la formulation des bétons prend en première ligne de compte les propriétés mécaniques ainsi que celles à l'état frais de ces matériaux. À l'heure actuelle et étant donné le coût très élevé de l'entretien des constructions [ROZ 07] [DEB 08], de plus en plus de constructeurs et de maîtres d'ouvrages intègrent dans la conception les aspects de durabilité des bétons. La norme NF-EN 206-1, en imposant des prescriptions de fabrication tenant compte de l'environnement de la construction, en est l'exemple.

Les ouvrages en bétons armé se dégradent par l'action de différents agents extérieurs qui pénètrent dans la porosité du béton et qui varient selon l'environnement de l'ouvrage. Parmi ces agents et les phénomènes qu'ils engendrent, on trouve :

- La pénétration de chlorures (sel) est prépondérante dans les environnements classés (XS – zones côtières) par la norme NF-EN 206-1. Ce phénomène favorise la corrosion des armatures du béton.
- La carbonatation des bétons qui constitue le type de dégradation la plus courante car elle est provoquée par la pénétration du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Cela dit, il existe des environnements tels que les zones industrielles présentant un taux de CO<sub>2</sub> plus élevé que la normale. Les environnements donnant lieu à ce type de dégradation sont classés (XC) par la norme NF-EN 206-1.
- Dégradation par les attaques sulfatiques, dans les classes environnementales (XA) selon la norme NF-EN 206-1.

L'AFGC (Association Française de Génie Civil) a proposé en 2004 une série d'indicateurs de durabilité. Un indicateur de durabilité est une propriété du matériau, voire une information sur sa composition chimique, caractérisant sa résistance aux agressions précédentes de manière générale, ou à une agression en particulier.

La porosité du matériau est le premier indicateur, car la porosité est le siège des agressions extérieures. Plus le matériau est poreux, plus la pénétration d'agents est facilitée, et donc sa durabilité est limitée. D'autres indicateurs comme la teneur en Ca(OH)<sub>2</sub> (quantité de portlandite carbonatable, qui, plus elle est élevée, plus elle retardera la baisse de pH liée à la carbonatation), des coefficients de diffusion des ions chlorures ont été proposés.

Tableau I.1. Valeurs limites spécifiées applicables à la composition et aux propriétés du béton

		Classes d'exposition																	
		Aucun risque de corrosion ou d'attaque				Carbonatation				Corrosion induite par les chlorures				Attaque gel/dégel				Environnement contenant des substances chimiques agressives	
						Eau de mer		Chlorures autres que l'eau de mer		Eau de mer		Chlorures autres que l'eau de mer							
X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3	XF1	XF2	XF3	XF4	XA1	XA2	XA3		
Rapport E/C maximal	-	0,65	0,60	0,55	0,50	0,50	0,45	0,45	0,55	0,55	0,45	0,55	0,55	0,50	0,45	0,55	0,50	0,45	
Classe de résistance minimale	C12/15	C20/25	C25/30	C30/37	C30/37	C30/37	C35/45	C35/45	C30/37	C30/37	C35/45	C30/37	C25/30	C30/37	C30/37	C30/37	C30/37	C35/45	
Teneur minimale en ciment (kg/m <sup>3</sup> )	-	260	280	280	300	300	320	340	300	300	320	300	300	320	340	300	320	360	
Teneur minimale en air (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4 <sup>a)</sup>	0,4 <sup>a)</sup>	0,4 <sup>a)</sup>	-	-	-	
Autres spécifications														Granulats conformes au prEN 12620:2000 avec une résistance suffisante au gel/dégel			Ciment résistant aux sulfates <sup>b)</sup>		

a) Si le béton ne contient pas d'air entraîné volontairement, il convient que la performance du béton soit alors mesurée conformément à une méthode d'essai appropriée, en comparaison avec un béton pour lequel la résistance au gel/dégel pour la classe d'exposition correspondante a été établie.

b) Lorsque la présence de sulfates conduit aux classes d'exposition XA2 et XA3, il est essentiel d'utiliser un ciment résistant aux sulfates. S'il existe des classes de ciment résistant aux sulfates, il convient d'utiliser des ciments offrant une résistance moyenne ou élevée aux sulfates pour la classe d'exposition XA2 (et XA1 lorsque c'est applicable). Il convient d'utiliser un ciment ayant une résistance aux sulfates élevée pour la classe d'exposition XA3.

La perméabilité figure également parmi ces indicateurs. D'une part, les agents agressifs peuvent circuler dans la porosité par perméation, par exemple dans le cas de l'insaturation hydrique. D'autre part, la perméabilité est un indicateur permettant de compléter l'information donnée par la porosité. En effet, la perméabilité dépend, en plus de la porosité, de la géométrie de la microstructure poreuse, par exemple de sa tortuosité, de sa constrictivité et de la taille des pores. À chacun de ces indicateurs, l'AFGC a associé des plages de valeurs et des durabilités potentielles (faible à élevée) [AFGC 04].

Ces derniers sont résumés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2. Classes et valeurs limites relatives aux indicateurs de durabilité

Durabilité potentielle		Classes et valeurs limites				
		Très faible	Faible	Moyenne	Élevée	Très élevée
G	Porosité accessible à l'eau (%) Peau		14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
S	Porosité mesurée par intrusion de mercure ( $P_{\max} = 400$ MPa et prétraitement par étuvage à $T=45^{\circ}\text{C}$ pendant 14 jours en présence de gel de silice) PHg(%)	> 16	13 à 16	9 à 13	6 à 9	3 à 6
S	Résistivité électrique $\rho$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ )	< 50	50 à 100	100 à 250	250 à 1000	> 1000
G	Coefficient de diffusion effectif des chlorures $D_{\text{eff}}$ ( $10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
G	Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de migration) $D_{\text{app}}(\text{mig})$	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
G	Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de diffusion) $D_{\text{app}}(\text{diff})$				< 5	
G	Perméabilité apparente au gaz (à $P_{\text{entrée}}=0,2$ MPa et après étuvage à $105^{\circ}\text{C}$ ) $K_{\text{gaz}}$ ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	> 1000	300 à 1000	100 à 3000	10 à 100	< 10
G	Perméabilité à l'eau liquide (à $P_{\max}$ , par mesure directe du flux, après saturation) $K_{\text{liq}}$ ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
	Teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (% massique par rapport au ciment). Durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures.	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	$\geq 25$
	Teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (% massique par rapport au ciment). Durabilité vis-à-vis de l'alcali-réaction.	$\geq 20$	12 à 20	8 à 12	5 à 8	< 5
	Type de béton (indicatif pour des formules simples)		B25 à B40	B30 à B60	B55 à B80	> B80

## I.3 Hydratation et microstructure des matériaux cimentaires

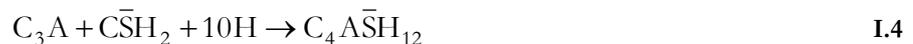
### I.3.1 Processus d'hydratation

L'hydratation du ciment regroupe les réactions chimiques entre les constituants anhydres du ciment ( $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) et l'eau. Ce processus donne naissance à des espèces appelées hydrates au sein de la pâte de ciment qui sont principalement la portlandite « CH », et les silicates de calcium hydraté « CSH », et crée ainsi sa configuration poreuse.

Les réactions d'hydratation sont assez différentes selon les réactifs considérés. Le mécanisme de ces réactions est généralement un mécanisme de dissolution/précipitation : lorsqu'un grain de ciment est dans l'eau, les composés anhydres passent en solution, et comme ils sont beaucoup plus solubles que les produits d'hydratation, ils saturent la solution, ce qui provoque une précipitation des hydrates, ce qui de nouveau provoque un passage des anhydres en solution. Les principales réactions d'hydratation (I.2) et (I.3) sont celles du  $C_3S$  et du  $C_2S$ .



D'autres réactions d'hydratation (I.4) et (I.5) se produisent pour le  $C_3A$  et le  $C_4AF$ . Le  $C_3A$  réagit avec le gypse  $\bar{C}\bar{S}H_2$  et l'eau pour donner de l'ettringite (trisulfatoaluminates de calcium hydraté  $C_4A\bar{S}H_{12}$ ). Lorsque tout le gypse est consommé les réactions (I.4) et (I.5) sont remplacées par les réactions (I.6) et (I.7) [BEN 83]. A ce moment, la concentration en sulfates chute et l'ettringite va se dissoudre pour devenir la nouvelle source d'ions sulfates. Ceux-ci réagissent avec le  $C_3A$  pour former des monosulfoaluminates de calcium hydraté. Les réactions du  $C_4AF$  sont similaires à celles du  $C_3A$  en substituant les aluminates par des alumino-ferrites [LAR 02].



Les mécanismes conduisant à l'hydratation peuvent être classés en trois périodes [DEL 04] :

- ~ Période dormante : les grains de ciment se trouvent en suspension dans la phase liquide et les hydrates commencent à se former uniquement à la surface des grains de ciment.

- ~ Période de prise : 2 à 6 heures après le gâchage, les réactions d'hydratation s'accélèrent et la pâte de ciment commence à se rigidifier. Cette phase s'accompagne d'une contraction volumique de la pâte et d'une autodesiccation due à une dépression dans les capillaires.
- ~ Période de durcissement : plusieurs couches d'hydrates épaisses se forment, les cinétiques d'hydratation diminuent mais sans s'annuler, à cause d'un bilan volumique d'hydratation négatif dû à la contraction Le Chatelier.

Le temps de prise d'une pâte de ciment, ses propriétés mécaniques ainsi que microstructurales varient d'un ciment à un autre selon la nature des minéraux qu'on ajoute à sa composition. Le durcissement du ciment est dû principalement à l'hydratation du  $C_3S$ . Les autres éléments entrant dans sa composition, à savoir  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ , forment aussi des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure dotée d'une haute résistance mécanique [DEL 04].

Au cours de la formation du réseau poreux, il subsiste dans ce dernier, une interface solide liquide où les réactions d'hydratation ont lieu. Cela dit, le volume des hydrates est inférieur à la somme du volume des anhydres et de l'eau, mais reste supérieur à celui des anhydres seuls [PIG 81][POW 48]. Cette différence de volume engendre une concentration volumique de l'ensemble (eau + anhydres) dite « Concentration Le Chatelier » [CHA 04] dans laquelle le volume de la phase solide augmente au détriment de la porosité initialement définie par la phase liquide, en négligeant la part d'air occlus.

### I.3.2 Microstructure des matériaux cimentaires

Selon leur type, les matériaux cimentaires présentent des microstructures différentes. Cela leur donne des configurations de porosité différentes. Une pâte de ciment possède une porosité qui varie de 20 à 30% alors qu'un béton donne une porosité de 5 à 20%.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles de microstructure de matériaux cimentaires, notamment de pâte de ciment. Le premier à avoir proposé un modèle de microstructure de pâte est Powers en 1946, puis Feldman en 1974, Wittman en 1976 et Taylor en 1986. Ces modèles sont tous basés sur une représentation lamellaire des CSH avec une part d'eau intercalaire et d'eau adsorbée.

#### I.3.2.1 Microstructure des pâtes de ciment

La microstructure de la pâte de ciment étant très complexe, elle ne peut être analysée que sous microscope électronique à balayage MEB. L'analyse de la microstructure se fait également indirectement, à partir de la porosimétrie au mercure ou des isothermes de sorption et de désorption. La Figure I.1 montre des exemples de microstructure de pâtes de ciment observées au MEB. Sur l'image (b), la portlandite CH est présente en forte quantité ; elle se présente sous forme d'empilements massifs de cristaux (plaquettes) bien orientées, de couleur gris clair, que l'on distingue facilement parmi les zones du gel de CSH qui sont amorphes et denses.

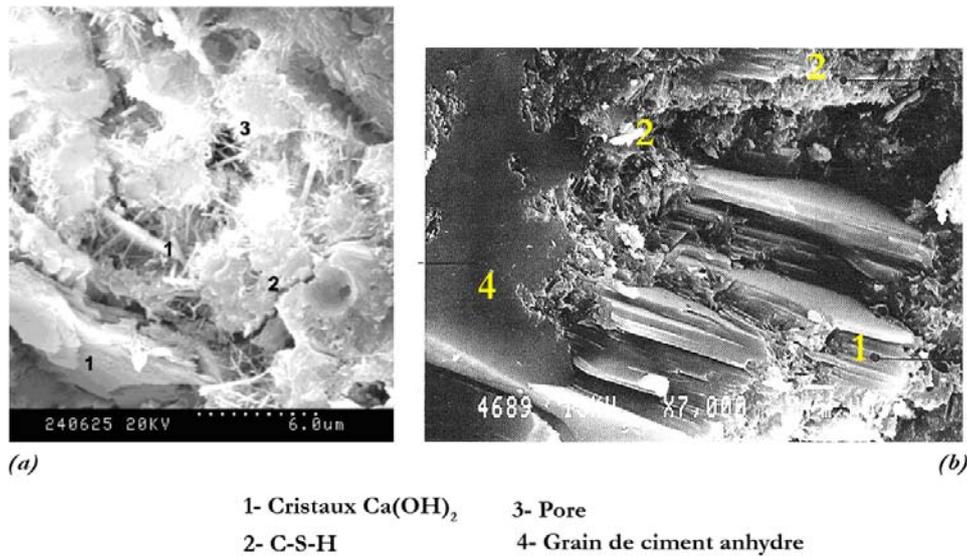


Figure I.1. Exemple de microstructure d'une pâte de ciment ordinaire hydratée (MEB) [HUI 03], [BAR 94]

Après quelques jours d'hydratation (7 jours), on peut observer des faisceaux de plaquettes de CH dans la matrice avec de petites fibres de CSH qui enveloppent les grains anhydres du silicate de calcium [FEL 68].

Le gel de CSH présente aussi une morphologie fibreuse, notamment en forme d'oursins [SEB 06] lorsque les hydrates se développent autour du grain de  $\text{C}_3\text{S}$  avec suffisamment d'espace disponible et des morphologies alvéolaires ou réticulées (Figure I.2), qui sont liées à la présence d'un excès d'eau au contact du grain initial [BAR 94].

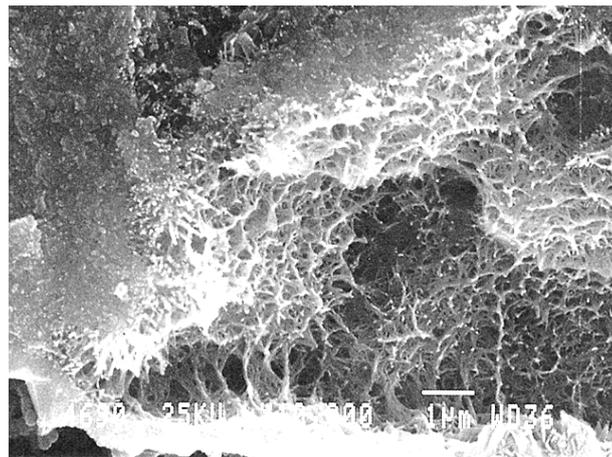


Figure I.2. Image obtenue au MEB d'un gel de CSH de morphologie alvéolaire [BAR 94]

A un âge plus poussé, environ 120 jours, nous constatons la formation d'espèces hydratées dans les pores. Dans le cas d'une pâte classique (ciment + eau), la microscopie indique que du mono-sulfo-aluminate de calcium hydraté se forme à l'intérieur du pore apparaissant sous une

forme hexagonale de côtés mesurant entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  comme le montre la Figure I.3. Après environ 2 ans, le mono-sulfo-aluminate occupe presque la totalité de la surface du pore (Figure I.4) [SEB 06].

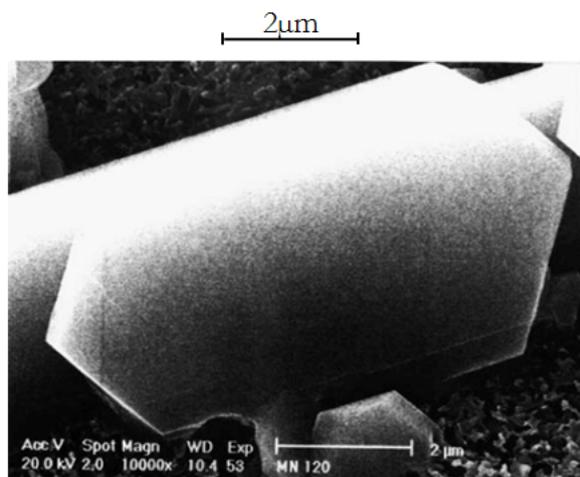


Figure I.3. Exemple de microstructure d'une pâte ordinaire à 120 jours (MEB) [SEB 06]

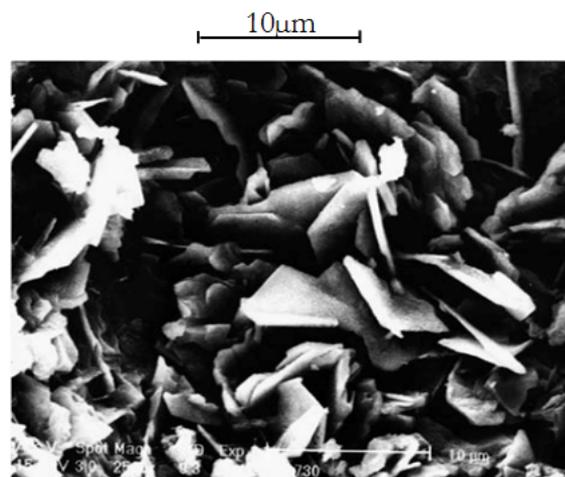


Figure I.4. Exemple de microstructure d'une pâte ordinaire à 2 ans (MEB) [SEB 06]

Les pâtes de ciment ont une structure caractéristique de pores qui dépend principalement du rapport eau/ciment qui définit les vides initiaux entre grains de ciment, de l'avancement de l'hydratation du ciment utilisé ainsi que de la présence ou non d'adjuvants et d'additions minérales. La porosité résulte, la plupart du temps, de ce qui était à l'origine les espaces remplis d'eau entre les particules de ciment, formant des pores de grand diamètre (environ 1  $\mu\text{m}$ ), et d'autres pores plus fins, de diamètre inférieur à 2 nm, qui sont les résidus inter-lamellaires du gel CSH, le produit principal de l'hydratation de la pâte de ciment [DIA 85].

Les pores forment un réseau interconnecté ; bien qu'à de faibles rapports eau/ciment, les raccordements deviennent, en grande partie, branchés par des produits d'hydratation. En raison de cette interconnexion, il n'est souvent pas possible de tracer les frontières d'un pore individuel isolé [DIA 85].

Deux types de pores sont généralement présents dans la pâte, les deux contiennent de l'eau. Le premier type est constitué de pores capillaires, dont le diamètre atteint 1  $\mu\text{m}$  et qui contiennent de l'eau en conditions saturées, mais ils perdent leur eau au contact de l'air [THO 99]. Ces pores, détectables par porosimétrie à mercure pour des matériaux à fort rapport E/C, sont les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte de ciment fraîche, leur volume décroît au cours de l'hydratation [BAR 94]. Le second type comprend les pores de gel ou encore ceux des hydrates dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre (< 2nm) [THO 99]. La porosité relative aux hydrates serait caractérisée par des vides plus petits, pratiquement pas affectés par le rapport E/C et qui seraient donc une caractéristique intrinsèque des hydrates formés. Dans cette catégorie, sont classés les pores du gel de CSH de certaines modélisations [DIA 86] souvent citées dans la littérature :

- *Les pores inter-cristallites* (espace inter-lamellaires) situés entre les particules de gel. On attribue à cette classe les pics situés aux environs de  $r_p=18 \text{ \AA}$ , visible sur la courbe de distribution des tailles de pores, obtenue par des essais d'adsorption gazeuse.
- *Les pores intra-cristallites* (espace inter-feuillets). Dans ce dernier cas, il s'agit d'espaces de quelques angströms de largeur, situés à l'intérieur même des particules de gel.

La frontière entre ces pores extrêmement fins, inter- et intra-cristallites, entre et à l'intérieur des particules de gel de CSH, n'a toutefois jamais été bien établie [BAR 94].

Les pores les plus petits sont les plus difficiles à vider de leur eau, mais ils ont également la surface relative la plus grande et les efforts liés à la tension superficielle du ménisque de l'eau mobile génèrent un effondrement de certains [DES 92].

Dans ce qui suit [DEL 04], est donnée une description des différents types de pores rencontrés dans les pâtes de ciment :

Tableau I.3. Classification des pores d'une pâte de ciment [DEL 04]

Type de pores	Diamètre	Description
Bulles d'air	$\varphi > 10 \text{ }\mu\text{m}$	Air entraîné
Pores capillaires	$0,05 \text{ }\mu\text{m} < \varphi \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$	Grands pores
	$0,01 \text{ }\mu\text{m} < \varphi \leq 0,05 \text{ }\mu\text{m}$	(meso-macro) pores
Pores des hydrates (gel)	$0,0025 \text{ }\mu\text{m} < \varphi \leq 0,01 \text{ }\mu\text{m}$	Micropores
	$0,5 \text{ nm} < \varphi \leq 2,5 \text{ nm}$	
	$\varphi < 0,5 \text{ nm}$	Interfeuillets

Le premier modèle de représentation de la microstructure de la pâte de ciment durcie en relation avec ses propriétés physiques a été proposé par Powers et Brownyard 1968 [MEN 04] (Figure I.5). La pâte de ciment y est considérée comme un assemblage de particules sphériques de gel (feuillets de CSH) de diamètre  $100 \text{ \AA}$  environ séparées par un film d'eau de  $6 \text{ \AA}$  d'épaisseur.

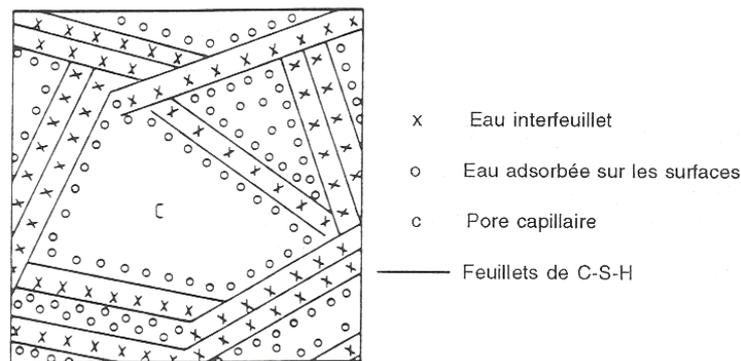


Figure I.5. Modèle de Powers et Bronnyard (1968) [POW 46]

Feldman et Sereda 1974 [NEV 95] suggèrent que le comportement physicochimique de la pâte de ciment est semblable à celui des matières cellulosiques, la pâte de ciment étant considérée comme un gel. A partir des mesures d'isothermes de sorption et de désorption ainsi que des mesures de retrait et de dilatation, ces auteurs constituent leur modèle : la pâte de ciment est constituée par une structure lamellaire (couche) irrégulière. Contrairement au modèle de Powers, les propriétés principales du gel ne sont pas fortement influencées par l'eau adsorbée, mais plutôt par l'introduction et l'élimination des molécules d'eau entre les couches inter lamellaires [NEV 95] (Figure I.6).

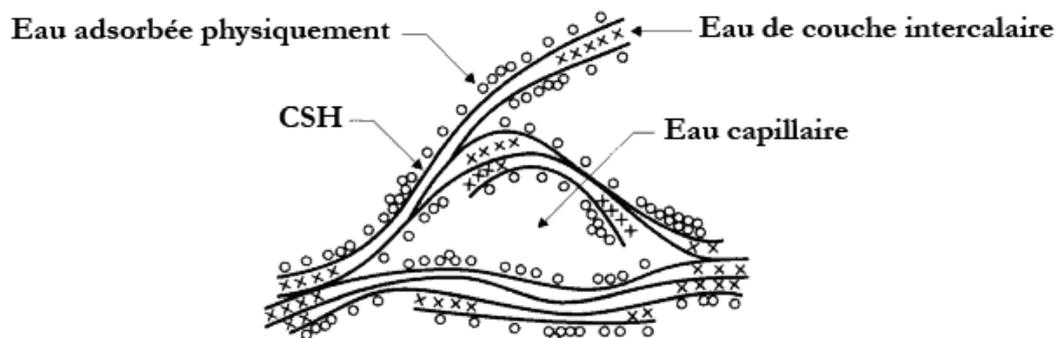


Figure I.6. Modèle de Feldman et Sereda (1974) [NEV 95]

Un modèle a été proposé par Wittman en 1976 [BAR 94] (Figure I.7.) ressemblant à celui de Powers. Ce dernier comprend non seulement du CSH sous forme de feuillet mais aussi sous forme de particules planes sur lesquelles de l'eau est adsorbée.

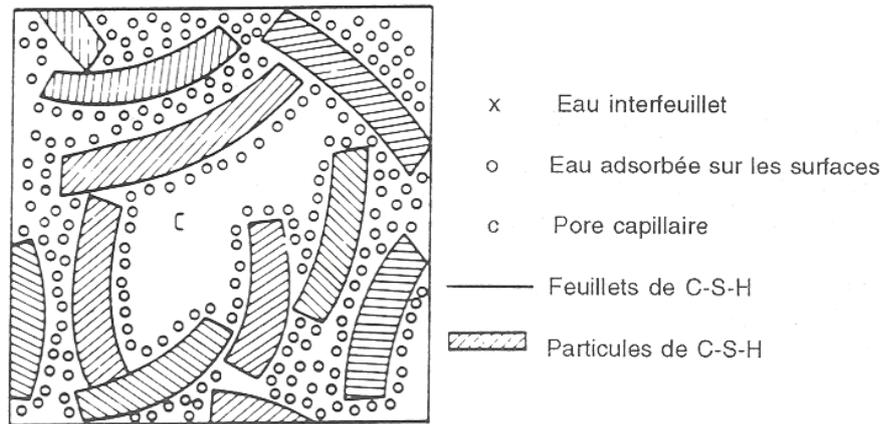
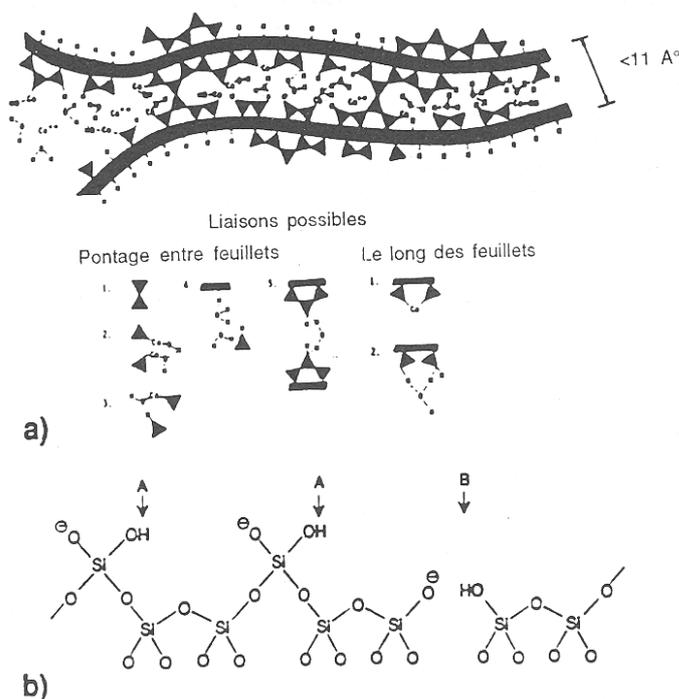


Figure I.7. Modèle de Wittman (1976) [BAR 94]

Inspiré par le modèle de Feldman et Sereda, un autre modèle structural est proposé par Taylor en 1986. L'auteur considère que le gel CSH est une structure lamellaire, composée de jennite et de tobermorite [BAR 94] (Figure I.5).



a) Représentation de la structure du gel de CSH d'après Feldman (1981) illustrant les liaisons entre et le long des particules, ainsi que la polymérisation des chaînes de silicates.

b) Représentation de la structure du gel de CSH d'après Taylor (1986). Chaîne de silicates du type présent dans la jennite et la tobermorite (épaisseur 1,4 nm) montrant les positions probables de atomes H (notés A) et les modifications suggérées (en B) par l'omission d'un pont tétraédrique.

Figure I.8. Modèle de Taylor [BAR 94]

### I.3.2.2 Microstructure des bétons

L'image de la Figure I.9 met en évidence la liaison pâte-granulat pour un béton ordinaire. On peut observer la présence systématique de CH à l'interface, dénotant une zone plus poreuse

que le reste de la matrice pâte de ciment. Cette zone est toutefois peu étendue dans le matériau [BAR 94].

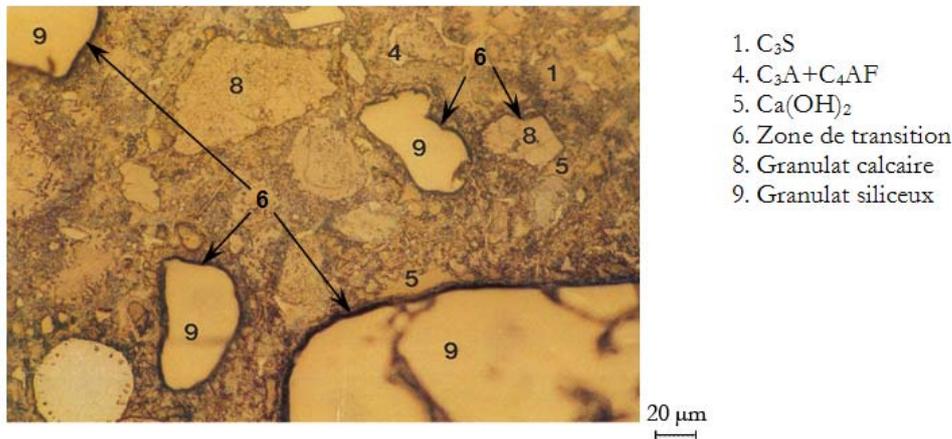


Figure I.9 Microstructure d'un béton ordinaire mettant en évidence l'interface pâte-granulat, obtenue par microscopie [BAR 94]

La microstructure du béton durci dépend à la fois de celle de la pâte de ciment et de la zone constituée de l'interface pâte/granulats. Lors de l'hydratation du ciment, une liaison s'établit entre la pâte de ciment et les granulats qu'elle enrobe. Cette liaison dépend de la nature des deux phases en présence, de la teneur en ciment de la pâte de ciment et des conditions de conservation. On observe ainsi autour des granulats une zone de pâte hydratée particulière appelée auréole de transition et notée ITZ (Interfacial Transition Zone). Cette ITZ présente un rapport E/C plus élevé que le reste de la pâte, ce qui la rend pauvre en particules de ciment dues à l'effet de paroi. Elle a donc une porosité sensiblement plus élevée que celle de la pâte en bloc [DIA 01b]. L'hydratation de l'ITZ peut être décrite en considérant une diffusion des ions issus de la dissolution des composants anhydres du ciment. L'hydratation débute suivant le mécanisme Le Chatelier, puis les espèces dissoutes dont la mobilité est la plus grande ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Al(OH)_4^-$  et  $Ca^{2+}$ ) diffusent rapidement sous l'effet d'un gradient de concentration (i.e. de la pâte vers l'ITZ). La mobilité des ions silicates étant plus faible, ceux-ci diffusent plus lentement vers l'ITZ [OLL 95]. Scrivener et Pratt [SCR 94] ont montré que l'ITZ présente une concentration en portlandite (CH) plus élevée que celle des CSH. Cela est dû à la faible mobilité des silicates qui sont à l'origine de la formation des CSH. Le profil de concentration de l'ettringite est similaire à celui de la portlandite [GRA 80]. La formation de ces deux hydrates dans l'ITZ se fait dans les premières étapes de l'hydratation à partir des ions les plus mobiles [OLL 95].

L'épaisseur de l'ITZ augmente avec le diamètre du granulat et avec le rapport E/C, avoisinant les 30  $\mu m$  mais reste dans tous les cas inférieure à 50  $\mu m$  [MAS 82], [BIJ 88], [DIA 01a]. L'auréole de transition peut être considérée comme étant une coquille uniforme enveloppant le granulat ; on admet généralement que la porosité évolue graduellement à l'intérieur de cette zone. Il est admis qu'une porosité très élevée (30 % ou plus) caractérise la partie interne de l'auréole, c'est-à-dire dans les 5  $\mu m$  extérieurs à la surface du granulat [OLL 95]. À la frontière

externe, la porosité et d'autres caractéristiques sont grossièrement considérées comme étant les mêmes que celles de la pâte de ciment.

L'auréole de transition dépend aussi de la nature et de la porosité des granulats qu'elle entoure. Dans le cas de granulats très peu poreux, l'ITZ se caractérise par :

- Une première couche au contact, très compacte et de texture très fine, intimement liée au granulat par des liaisons de type physique et peut-être de type chimique suite à une dissolution superficielle du granulat (sauf pour les matériaux micacés avec lesquels aucune liaison ne s'établit) [OLL 95].
- Une deuxième couche caractérisée par rapport à la matrice cimentaire par une porosité plus grande (taille de pores de 1,5 à 3  $\mu\text{m}$ ), des produits d'hydratation mieux cristallisés et orientés, moins de grains de ciment anhydre.

Le dépôt d'hydrates, sur la surface lisse d'un granulat siliceux, qui est très peu poreux, est composé d'une couche de CH d'épaisseur 10 à 20  $\mu\text{m}$  (fines plaquettes hexagonales empilées et orientées perpendiculairement à l'interface), de fibres de CSH et éventuellement de sulfo-aluminates de calcium. Ce dépôt est faiblement lié au granulat et s'en détache facilement. La liaison entre pâte et granulat se fait donc par l'intermédiaire d'une zone de plus faible cohésion et par conséquent de moindre résistance mécanique que la matrice (présence de cristaux de grandes dimensions facilement clivables et zone de forte porosité).

Dans le cas de granulats très poreux, l'ITZ existe mais l'on n'observe ni zone de moindre cohésion, ni orientation préférentielle des cristaux. Ainsi, avec des granulats calcaires, la formation d'hydrates de monocarbo-aluminates de calcium à l'interface pâte-granulat, engendre une résistance élevée et une perméabilité faible, malgré la porosité des granulats. Par contre, si le granulat contient des constituants solubles dans l'eau et nuisibles à l'hydratation du ciment, la diffusion dans la pâte des ions correspondants peut retarder l'hydratation, voire même l'arrêter [BAR 94].

De même que pour les bétons ordinaires, les BHP et les BAP comportent eux aussi des auréoles de transition. La Figure I.10 [BAR 94] montre la liaison pâte-granulat ainsi que l'auréole de transition d'un béton à hautes performances. Cette zone possède les mêmes caractéristiques que celle présente dans le béton ordinaire.

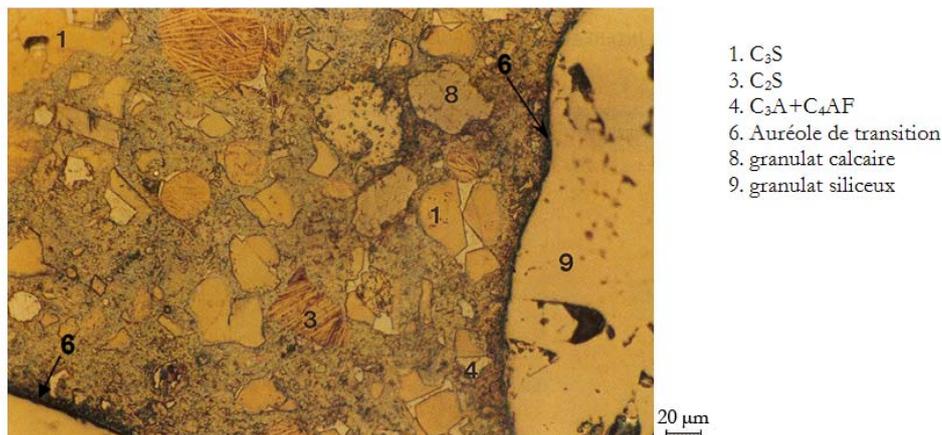


Figure I.10 Exemple de microstructure d'un béton à hautes performances (MEB) [BAR 94]

À l'état frais, le béton subit une contraction volumique connue généralement sous le nom de *retrait plastique*. Au cours du durcissement, le béton connaît encore quatre autres formes de retraits : le *retrait thermique* dû à la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation en fin de prise, le *retrait endogène* dû à une contraction d'origine chimique, le *retrait de séchage* dû à la déformation volumique créée par le séchage et enfin le *retrait de carbonatation* dû à la carbonatation qui s'accompagne d'une contraction volumique [TUR 04]. Tous ces retraits engendrent une fissuration du béton qui est plus importante à l'interface granulat/pâte de ciment due à sa pauvreté en produits d'hydratation. Burlion et al. [BUR 06] [BUR 07] expliquent la fissuration privilégiée de cette zone d'interface par la grande différence de module de Young entre le granulat et la pâte de ciment. Les fissures contournent donc les granulats et passent au travers de la matrice ciment. Sur le plan de la durabilité, la porosité de cette zone ainsi que la fissuration que le retrait peut y introduire, en font le réseau de cheminement privilégié des agents agressifs. La liaison pâte-granulat a été trouvée meilleure avec des granulats concassés qu'avec des granulats roulés [MOR 92].

### I.3.2.3 Techniques de caractérisation de la microstructure des matériaux cimentaires

#### → Porosimétrie à l'eau

Cette méthode permet une estimation de la porosité globale. La procédure décrite ici est celle proposée par l'AFPC – AFREM [AFPC 97]. Elle se base sur la saturation à l'eau (de masse volumique  $\rho_{\text{eau}}$ ) sous vide d'un échantillon prélevé sur le matériau cimentaire étudié. Le volume total de l'échantillon  $V_{\text{éch}}$  est obtenu soit en connaissant ses dimensions exactes ou par pesée hydrostatique. L'échantillon est saturé et pesé, soit  $M_{\text{éch.sat}}$  sa masse humide. Il est ensuite séché à une température de 60°C, 80°C ou 105°C. La masse sèche de l'échantillon est notée  $M_{\text{éch.sec}}$ . La porosité à l'eau,  $\varepsilon_{\text{eau}}$ , est donc donnée par la relation (I.8) suivante :

$$\varepsilon_{\text{eau}} = \frac{M_{\text{éch.sat}} - M_{\text{éch.sec}}}{\rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{éch}}} \quad \text{I.8}$$

→ **Porosimétrie par intrusion de mercure « PIM »**

La porosimétrie au mercure est basée sur la loi capillaire régissant la pénétration de liquide dans de petits pores. Cette loi, dans le cas d'un liquide non mouillant comme le mercure, et de pores cylindriques, est exprimée par l'expression (I.9) de Laplace.

$$D = \left( \frac{1}{P} \right) 4\gamma \cos \varphi \quad \text{I.9}$$

où : D est le diamètre de pore [m] ;  
 $\gamma$  est la tension superficielle [N/m] ;  
 $\varphi$  est l'angle de contact en degrés entre le mercure et la paroi solide ;  
P est la pression exercée sur le mercure [MPa],

En effet, les propriétés du mercure engendrent une surface de contact, supposée minimum, entre le mercure et le solide, et par conséquent donne au mercure le plus grand rayon de courbure possible associé à une pression donnée (Figure I.11). Une augmentation de la pression exercée sur le mercure décale l'équilibre entre la tension superficielle et la surface de contact vers un plus petit rayon de courbure de mercure. Quand ce rayon de courbure du mercure est égal à celui d'une entrée de pore, le mercure pénètre alors le pore et remplit son volume.

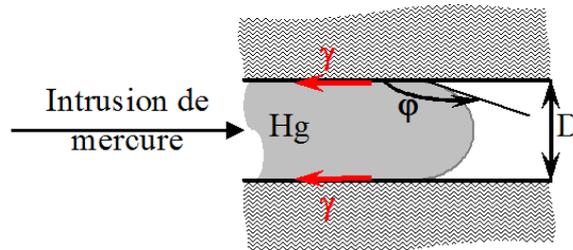


Figure I.11 Schéma explicatif de l'intrusion de mercure dans un pore

La tension superficielle  $\gamma$  du mercure varie avec sa pureté, la valeur couramment utilisée est de 0,00485 N/cm. L'angle de contact  $\varphi$  entre le mercure et le solide poreux varie selon la composition du solide. Une valeur de  $130^\circ$  est utilisée en absence d'informations spécifiques.

La technique consiste à mettre un petit échantillon de matériau d'environ  $1 \text{ cm}^3$  à  $2 \text{ cm}^3$  sous vide en présence de mercure. On applique une pression P que l'on augmente par incréments et on mesure le volume cumulé de mercure  $V(P)$  entrant dans l'échantillon à chaque incrément. Le rayon moyen  $r_p$  de la classe de pores envahis est proportionnel à la tension superficielle  $\gamma$  et inversement proportionnelle à la pression d'injection de mercure P (équation I.9).

On obtient ainsi la courbe d'intrusion de mercure en fonction du rayon des pores investis  $V(r_p)$ . Par différentiation logarithmique, on dispose aussi de la courbe de distribution poreuse

qui met en évidence les modes poreux caractéristiques de la microstructure. Le point d'inflexion de la courbe  $V(r_p)$  permet d'identifier le rayon critique  $r_c$  de percolation du mercure, i.e. le rayon minimum des pores qui forment un chemin continu (dit amas infini) d'écoulement à travers toutes les régions de l'échantillon. La Figure I.12 montre une courbe de mesure de la distribution de la taille des pores par porosimétrie au mercure [AMI 05].

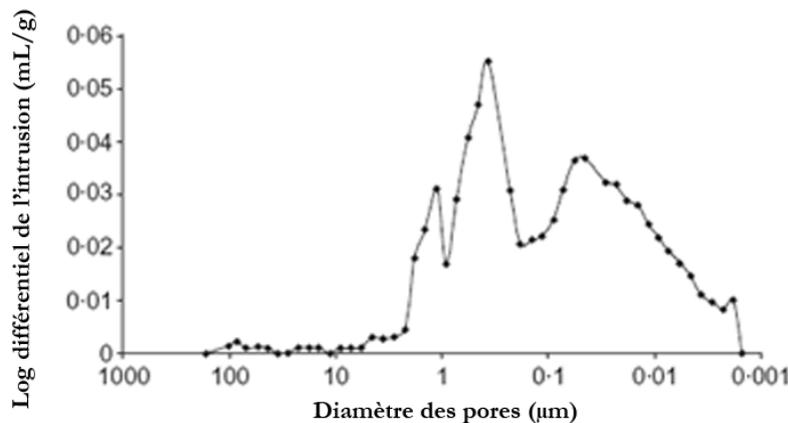


Figure I.12 : Distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure PIM sur un mortier [AMI 05]

La porosimétrie par intrusion de mercure permet l'investigation de la structure mésoporeuse (ouverture des pores comprise entre 2 nm et 50 nm) et macroporeuse (ouverture supérieures à 50 nm) du béton durci et également de ses constituants. Cette technique ne permet pas de détecter les pores présents dans le gel de CSH dont le diamètre est inférieur à 2 nm [LAR 02].

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique très utilisée pour caractériser un matériau poreux. Elle ne fournit qu'une représentation simplifiée de la microstructure puisque les pores sont assimilés à des pores cylindriques. D'autre part, cette technique donne uniquement accès aux diamètres d'entrée de pores et ne prend pas en compte les diamètres plus grands se trouvant juste après comme le montre la Figure I.13. L'estimation de la taille de pores se basant sur la pression d'injection de mercure qui est augmentée par incréments, la pression nécessaire pour pénétrer un pore de grand diamètre se trouvant à la suite d'un pore de diamètre plus petit est la même que celle qui permet de passer à travers ce petit diamètre, et par conséquent ce grand diamètre n'est pas pris en compte dans le calcul. Diamond [DIA 93] [DIA 00] a effectué une analyse critique de l'essai allant dans ce sens, notamment par comparaison à la microscopie électronique à balayage. Pignat et al [PIG 05] montrent de même, à l'aide d'images 3D, que la distribution porale déterminée par intrusion de mercure est différente de la distribution porale calculée par analyse d'image.

Il n'en demeure pas moins que la porosimétrie par intrusion de mercure est l'un des principaux outils de caractérisation des matériaux poreux, intéressant pour la comparaison de différents matériaux.

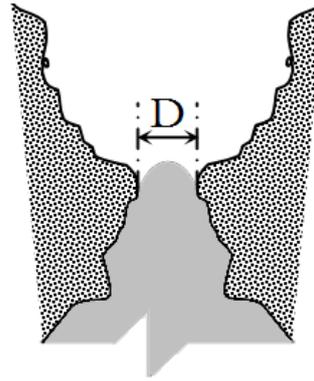


Figure I.13. Diamètre mesuré par le porosimètre

### → Porosimétrie par isothermes de désorption

L'essai d'isotherme de désorption consiste à placer un échantillon de matériau cimentaire préalablement saturé dans une ambiance à humidité relative fixée et à température constante. L'évolution de la masse est suivie jusqu'à stabilisation, suite à quoi l'humidité relative de l'ambiance est diminuée. Puis l'opération est répétée en diminuant à chaque fois l'humidité relative jusqu'à séchage complet de l'échantillon à une humidité relative de 0%. Baroghel-Bouny propose de considérer que l'échantillon est sec après stabilisation de sa masse dans une ambiance à 3% d'humidité relative [BAR 06]. Une fois que les différents paliers correspondant aux humidités relatives imposées sont enregistrés, on peut calculer la teneur en eau ainsi que le degré de saturation de l'échantillon correspondant à chaque humidité relative imposée. La masse sèche peut aussi être obtenue par séchage de l'échantillon à l'étuve à une température de 80°C voire de 105°C.

Une estimation de la distribution de la taille des pores peut se faire à partir des isothermes de désorption avec la formule de Kelvin et l'équation de Laplace. [JOH 01].

On admet que la pression capillaire  $P_{\text{cap}}$  est liée au rayon de courbure moyen  $r_{\text{cap}}$  du liquide capillaire condensé, à travers la constante  $\gamma_a$  du matériau, qui représente la tension superficielle de l'eau adsorbée (ou également de l'énergie extérieure). Cette relation (I.10) est donnée par l'équation de Laplace [JOH 01] :

$$P_{\text{cap}} = \frac{2\gamma_a}{r_{\text{cap}}} \quad \text{I.10}$$

Où la pression capillaire est donnée par la relation (I.11), en fonction des densités massiques, de l'eau adsorbée  $\rho_a$ , de la vapeur  $\rho_v$  et de la vapeur saturante  $\rho_{vs}$  et de la température  $\theta$ .

$$P_{\text{cap}} = -\frac{\rho_a R \theta}{M_v} \ln \left( \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} \right) \quad \text{I.11}$$

où  $M_v$  et  $R$  sont respectivement la masse molaire de la vapeur et la constante des gaz parfaits.

Le rayon moyen du pore exprimé en tenant compte des différents angles d'humidification  $\alpha$  entre le liquide et le matériau ainsi que de la tension superficielle  $\gamma_a$ , est donné en fonction de l'humidité relative « HR » par l'expression (I.12) :

$$r_{\text{pore}} = - \frac{2M_v \gamma_a \cos(\alpha)}{\rho_a R \theta \ln(\text{HR})} \quad \text{I.12}$$

Il est à noter que lorsque l'humidité relative est faible, l'eau n'agit pas nécessairement comme un liquide capillaire condensé. Par conséquent, l'utilisation de l'expression (I.12) devrait être limitée aux humidités relatives moyennes et élevées.

#### **I.3.2.4 Analyse et synthèse**

La microstructure des matériaux cimentaires dépend de plusieurs paramètres, plus essentiellement de la matrice poreuse de la pâte de ciment, ainsi que des zones (auréoles) de transition aux interfaces pâte/granulats. La microstructure de la pâte de ciment dépend du rapport E/C en premier lieu, la porosité du matériau est d'autant plus importante que ce rapport est grand, étant donné que le réseau poreux résulte de ce qui à l'origine était les espaces remplis d'eau. Cette microstructure dépend aussi des produits de l'hydratation du ciment tels que le gel de CSH qui modifie la formation du réseau poreux.

Pour les mortiers et les bétons, en plus de la porosité liée à la microstructure de la pâte de ciment, il existe des zones à forte porosité aux interfaces pâte/granulats ; ces zones sont pauvres en particules de ciment et par conséquent en produit d'hydratation. Elles donnent au matériau une structure encore plus poreuse. Les auréoles de transition sont d'autant plus importantes que les granulats utilisés sont grands, leur importance est aussi proportionnelle à la quantité de granulats utilisée.

Pour les BHP, nous avons vu que la présence d'ajouts (fumée de silice, cendres volantes, laitiers de hauts fourneaux, etc.) renforce le matériau en diminuant la porosité.

Donc, le réseau poreux d'un matériau cimentaire dépend essentiellement de sa composition et de son état d'hydratation. Sa microstructure varie en variant sa composition.

### **I.3.3 Modélisation de l'hydratation et de la microstructure**

#### **I.3.3.1 Modèles d'hydratation**

Les modèles les plus cités dans la littérature concernant l'hydratation des matériaux cimentaires sont ceux d'Avrami [JEN 00], de Knudsen [KNU 84] et de Papadakis [PAP 89]. Ils permettent de définir un degré d'hydratation qui est généralement donné par le rapport entre

la masse de l'eau liée à l'hydratation du ciment à un instant donné  $m_{cl}(t)$  et la masse d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment  $m_{clc}$ . Nous les présentons plus en détail dans ce qui suit.

→ **Modèle d'Avrami**

Ce modèle se présente sous la forme d'une relation permettant d'estimer le degré d'hydratation «  $\alpha_i$  » des quatre principaux constituants du ciment ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ) [JEN 00], supposés s'hydrater indépendamment, la cinétique d'hydratation suit une loi exponentielle exprimée par la relation (I.13) suivante :

$$\alpha_i = 1 - \exp(-a_i(t - b_i)^{c_i}) \quad \text{I.13}$$

Où :  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c_i$  sont des constantes déterminées empiriquement pour chaque type de ciment. Ces constantes ont été ajustées par Taylor [TAY 87] pour suivre l'évolution du taux d'hydratation de pâtes fabriquées avec du ciment Portland (Tableau I.4)

Le modèle d'hydratation d'Avrami convient davantage aux périodes de nucléation et de croissance des produits de germination. Son utilisation devient limitée une fois qu'il y a occurrence de mécanismes plus complexes, tels que la dissolution et la cristallisation, qui se manifestent tardivement dans le processus d'hydratation.

Tableau I.4 : Constantes du modèle d'Avrami, ajustées pour un ciment Portland [TAY 87]

Constituant $i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$
$C_2S$ (i=1)	0,46	0,00	0,12
$C_3S$ (i=2)	0,25	0,90	0,70
$C_3A$ (i=3)	0,28	0,90	0,77
$C_4AF$ (i=4)	0,26	0,90	0,55

→ **Modèle de Papadakis**

Papadakis et al [PAP 89] ont exploité les mesures expérimentales du degré d'hydratation des quatre constituants principaux du ciment et ont proposé un modèle empirique des cinétiques d'hydratation donné par la relation (I.14), exprimant la fraction hydraté  $\alpha_i(t)$  à un instant  $t$  d'un constituant  $i$  supposé s'hydrater indépendamment des autres constituants.

$$\alpha_i(t) = 1 - (1 - k_i \cdot t(1 - n_i))^{1/n_i} \quad \text{I.14}$$

$k_i$  et  $n_i$  sont des paramètres d'ajustement, donnés par le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Paramètres d'ajustement du modèle de Papadakis et al [PAP 89]

Constituants	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
$n_i$	3,10	2,65	2,41	3,81
$k_i \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	0,16	1,17	2,46	1,00

### → Modèle de Knudsen

Knudsen [KNU 84] propose l'expression (I.15) pour exprimer le degré d'hydratation global  $\alpha(t)$  en (%) d'un ciment Portland :

$$\alpha(t) = \int_0^\infty \omega(r) \cdot \alpha(r, t) dr \quad \text{I.15}$$

Où  $\omega(r)$  est la densité de distribution des tailles des grains ;  $\alpha(r, t)$  en (%) est le degré d'hydratation d'un grain de ciment sphérique de rayon  $r$  en (m). Il est donné par la relation (I.16).

$$\alpha(r, t) = \exp\left(\frac{-r}{(kt)^i}\right) \quad \text{I.16}$$

Où  $i$  est égal à 1 dans le cas où la courbe d'hydratation est linéaire et 0,5 si la courbe est parabolique ;  $k$  est un paramètre d'ajustement obtenu empiriquement.

La densité de distribution de la taille des grains est donnée par la relation (I.17).

$$\omega(r) = \frac{1}{r_0} \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right) \quad \text{I.17}$$

Où  $r_0$  est une constante inversement proportionnelle à la finesse de Blaine du ciment.

En remplaçant les relations (I.16) et (I.17) dans (I.15), on obtient une relation (I.18) donnant le degré d'hydratation d'un ciment Portland quelle que soit la nature de sa cinétique d'hydratation

$$\alpha(t) = t_0 + t_1 A + t_2 A^2 \quad \text{I.18}$$

Où  $t_0$ ,  $t_1$  et  $t_2$  sont des constantes d'ajustement du modèle, elles dépendent de la température, du type de ciment et des ajouts dans le ciment.

$A$  est le rapport entre la fraction hydratée et la fraction non hydratée du ciment donné par la relation (I.19). Il peut être exprimé en fonction soit du degré d'hydratation  $\alpha(t)$  soit du retrait chimique d'hydratation  $P(t)$  exprimé en (m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup>).

$$\Lambda = \frac{\alpha(t)}{1 - \alpha(t)} = \frac{P(t)}{P_\infty - P(t)} \quad \text{I.19}$$

Où  $P_\infty$  est le retrait chimique maximal que peut subir le matériau.

### I.3.3.2 Évolution de la porosité durant l'hydratation

Powers [POW 58] donne un modèle permettant de calculer les volumes des produits hydratés  $V_{\text{Hyd}}$  et ceux des constituants anhydres  $V_{\text{Anhyd}}$  en connaissant le degré d'hydratation global  $\alpha_G$  ainsi que le rapport E/C. Ce modèle est donné par les relations (I.20) et (I.21) :

$$V_{\text{Hyd}} = \frac{(1 - 0,32)\alpha_G}{\frac{E}{C} + 0,32} \quad \text{I.20}$$

$$V_{\text{Anhyd}} = \frac{0,32(1 - \alpha_G)}{\frac{E}{C} + 0,32} \quad \text{I.21}$$

Powers donne aussi un modèle (expression I.22) permettant de relier la porosité au degré d'hydratation et au rapport E/C

$$\varepsilon_p = \frac{\frac{E}{C} - 0,36\alpha_G}{\frac{E}{C} + 0,32} \quad \text{I.22}$$

### I.3.3.3 Modèles couplés hydratation-microstructure

→ **Modèle de DELMI et al. (2004)**

Delmi et al. [DEL 04][DEL 06] ont développé un modèle étudiant l'évolution couplée de l'hydratation et de la porosité des matériaux cimentaires. Ce modèle tient compte à la fois des interactions entre les cinétiques d'hydratation des composants du clinker, ainsi que des interactions entre l'évolution du processus d'hydratation et l'évolution de la porosité. Il se base sur les hypothèses suivantes [DEL 06] :

~ L'hydratation est endogène, elle se produit sans perte ni apport d'eau (système thermodynamique fermé)

~ Les granulats sont inertes, c'est à dire, ils ne participent pas aux réactions chimiques d'hydratation et leur porosité est négligeable en comparaison avec celle de la pâte de ciment. Les granulats, le ciment et l'eau ont une distribution homogène dans le milieu. Le

matériau est alors considéré hétérogène à l'échelle moléculaire et granulaire, et le mouvement de l'eau est négligeable.

~ L'évolution de la concentration des constituants se fait uniquement dans le temps, tenant compte de la distribution homogène des grains de ciment.

Les réactions considérées dans cette modélisation sont celles donnée par les équations (I.2) à (I.7) (cf. §.I.3.1), proposées par Brunauer et al. [BRU 64], Lea [LEA 70] et Bensted [BEN 83]. L'évolution dans le temps de la fraction hydratée des quatre constituants cimentaire a été mesurée par Brunauer et al [BRU 64] et Taylor [TAY 86]. Les résultats de leurs travaux ont été exploités par Papadakis et al [PAP 91], en supposant que les quatre constituants s'hydratent séparément, qui ont proposé une loi expérimentale en puissance donnée par l'expression (I.23).

$$\xi_{i_s} = k_{i_s} \frac{(i_s)^{n_{i_s}}}{(i_{s_0})^{n_{i_s}}} \quad \text{I.23}$$

Où :

$\xi_{i_s}$  est la vitesse de consommation du constituant  $i_s$  exprimée en ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )

$i_{s_0}$  et  $i_s$  sont respectivement les concentrations molaires initiales et instantanées du constituants  $i_s$  exprimées en ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$k_{i_s}$  en ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $n_{i_s}$  en (-) sont les paramètres d'ajustement donnés par Papadakis, Tableau I.5.

Selon Frigione [FRI 83], les réactions du gypse avec les aluminates dans les équations (I.4) et (I.5) n'affectent pas les cinétiques d'hydratation. Par conséquent, les cinétiques de production des deux principaux hydrates CH et CSH peuvent être obtenues par les stœchiométries des réactions (I.2) à (I.7) :

$$\xi_{\text{CH}} = \frac{1}{2}\xi_{\text{C}_2\text{S}} + \frac{3}{2}\xi_{\text{C}_3\text{S}} - \xi_{\text{C}_3\text{A}} - 6\xi_{\text{C}_4\text{AF}} \quad \text{I.24}$$

$$\xi_{\text{CH}} = \frac{1}{2}(\xi_{\text{C}_2\text{S}} + \xi_{\text{C}_3\text{S}}) \quad \text{I.25}$$

La concentration  $i_s$  est obtenue à l'échelle microscopique à partir du taux de réaction chimique du constituant  $i$  (anhydre ou hydrate), cette concentration est donnée par l'expression (I.26) [DEL 06] :

$$\frac{\partial i_s}{\partial t} = \sum_{i_s} \xi_{i_s} \quad \text{I.26}$$

La concentration à l'échelle macroscopique notée  $\bar{i}_s$  est obtenue par homogénéisation sur le volume. Elle est donnée par l'expression (I.27) :

$$\bar{i}_s = \frac{1}{V} \int_V i_s dV \quad \text{I.27}$$

En écrivant les équations régissant les évolutions couplées hydratation – porosité, et en tenant compte de l'hétérogénéité du matériau ainsi que de l'évolution de la porosité durant l'hydratation, équation (I.29), la modélisation se fait, dans un premiers temps en écrivant les équations de conservation de masse à l'échelle microscopique, puis dans un second temps, en transposant ces équations à l'échelle du matériau moyennant une intégration sur un VER [DEL 04] [DEL 06]. Le couplage de ces équations mène à un système non linéaire qui a été résolu numériquement avec la méthode de Runge Kutta du quatrième ordre.

Les fractions hydratées  $\alpha_i$  ont été déduites des concentrations molaires calculées des anhydres. Le taux global d'hydratation,  $\alpha_G$ , a été obtenu à partir de ces fractions hydratées équilibrées par les fractions massiques  $m_i$  des anhydres  $i_s$  dans le ciment, donné par la formule de Bogue. Le taux d'hydratation total est donné par l'équation (I.28).

$$\alpha_G(t) = \sum_1^4 m_{i_s}^* \alpha_{i_s}(t) = \sum_1^4 m_{i_s}^* \left( 1 - \frac{\bar{i}_s(t)}{i_{s_0}} \right) \quad \text{I.28}$$

Sachant que les concentrations des anhydres évoluent uniquement dans le temps, et connaissant la porosité du matériau avant le début de l'hydratation, il est possible de calculer la porosité totale à n'importe quel instant  $t$  du processus d'hydratation, équation (I.29).

$$\varepsilon_p(t) = 1 - (1 - \varepsilon_{p_0}) \exp\left( \sum_{i_s=1}^4 \Delta V_{i_s} (\bar{i}_s - i_{s_0}) \right) \quad \text{I.29}$$

Où :

$\varepsilon_p(t)$  est la porosité totale du matériau à l'instant  $t$ ,  $\varepsilon_{p_0}(t)$  est sa porosité au moment de la mise en œuvre.

$\Delta V_{i_s}$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) est la différence entre les volumes molaires du constituant anhydre  $i_s$  et des hydrates qu'il forme [LEA 70].

$\bar{i}_s$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) moyenne intrinsèque de phase de la concentration de l'anhydre  $i_s$  dans le volume du matériau.

La porosité initiale du matériau est donnée par la somme des fractions volumiques de l'eau de gâchage  $\varepsilon_{w_0}$  et de l'air occlus  $\varepsilon_{a_0}$ , au moment du gâchage du matériau, équation (I.30) :

$$\varepsilon_{p_0} = \varepsilon_{w_0} + \varepsilon_{a_0} \quad [\%] \quad \text{I.30}$$

→ **HYMOSTRUC (HYdratation, MOrphologie et formation de la STRUCture) (1991)**

Le modèle HYMOSTRUC développé par Van Breugel [BRE 91][BRE 95] a succédé à celui développé par Berlage en 1987 [BER 87]. Il considère le développement de la microstructure comme étant un processus de formation de contacts entre des grains de ciment en expansion durant l'hydratation. Cette expansion a lieu car le volume des produits d'hydratation dépasse celui des espèces dissoutes d'un facteur d'environ 2,2.

Ce modèle prend en compte l'effet de la formation de la structure sur la vitesse d'hydratation. Il considère comme paramètres d'entrée la granulométrie ainsi que la composition du ciment, le rapport E/C et la température.

Pour la simulation numérique de la microstructure, le modèle s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les grains de ciment sont des sphères et les produits d'hydratation sont formés autour des grains de ciment en dissolution (sphères concentriques) ;
- la densité du produit de réaction (gel), en cas de traitement isotherme, est constante durant tout le processus d'hydratation et est indépendante de l'endroit où elle est formée.
- la dissolution et l'expansion des particules de ciment se produisent concentriquement. On s'attend à ce que le taux auquel le front de réaction pénètre dans un grain anhydre de ciment soit fonction de la composition chimique du ciment ;
- les particules de même taille s'hydratent de la même façon ;
- les composants du ciment sont considérés hydratés à des taux partiels égaux. Dans un stade avancé du développement du modèle l'effet des interactions physico-chimiques entre différents constituants d'hydratation sur le taux de réaction doit être considéré avec plus de détails.

Un schéma décrivant l'hydratation des particules de ciment par ce modèle est donné par la Figure I.14.

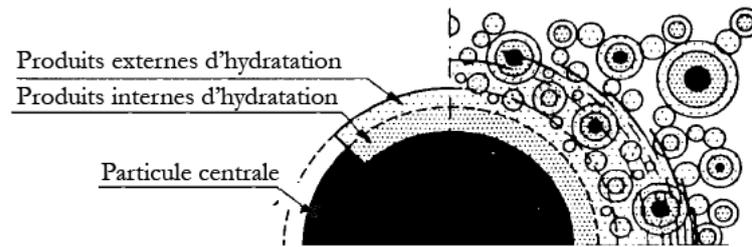


Figure I.14. HYMOSTRUC – représentation de particules hydratée [BRE 95]

Pour la quantification du processus d'interaction, l'aspect stéréologique du développement microstructural est d'importance primordiale. Il est donc nécessaire de considérer la distribution de la taille des particules de ciment ainsi que leur distribution spatiale dans la pâte.

→ **Modèle Pignat – EPFL (2003)**

Ce modèle développé par Pignat et al. [PIG 03] est restreint à l'hydratation du  $C_3S$  seulement, car les auteurs considèrent que c'est la phase principale du ciment et que son hydratation prédomine dans l'ensemble des processus. Suite à l'hydratation, les produits formés sont la portlandite (CH) et les silicates de calcium hydraté (CSH).

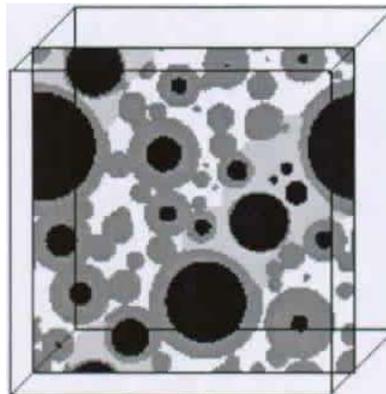


Figure I.15. Représentation de particules hydratées selon le modèle de Pignat. [PIG 03]

Les particules de ciment sont prises sphériques et sont placées aléatoirement dans le volume avec un rapport E/C défini. En s'hydratant, les CSH se développent dans le grain de ciment tandis que les CH précipitent dans l'espace poral. Le modèle considère que la composition des CSH est constante avec une même quantité de CSH interne et externe. Ce modèle reste très semblable à celui proposé par Van Breugel, la différence majeure reste dans la prise en compte des espèces composant le ciment (seulement le  $C_3S$  pour Pignat).

→ **CEMHYD3D (1997)**

CEMHYD3D est un logiciel développé par le NIST [BEN 97] [BEN 00], il se présente sous forme d'une suite de programmes informatiques<sup>1</sup> écrits en langage C ou en Fortran. CEMHYD3D sert à simuler le développement de l'hydratation et de la microstructure d'un arrangement tridimensionnel de particules de ciment en gardant l'aspect multi-tailles et multi-phases. Typiquement, la microstructure à trois dimensions se compose de 100x100x100 éléments, où chaque élément est un micro-cube. L'utilisation de CEMHYD3D pour l'obtention d'une microstructure de pâte de ciment hydratée passe par cinq étapes, chacune utilisant un programme spécifique.

Les deux premières étapes consistent à déterminer la fraction surfacique de chaque phase du ciment ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ) à partir d'images au MEB (Figure I.16). Le NIST dispose d'une base de données d'images MEB de ciments de différentes origines.

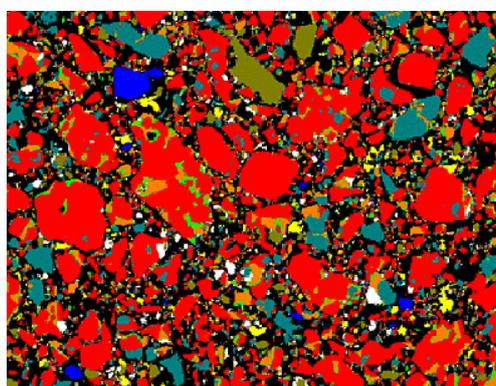


Figure I.16. Image 2D d'un ciment réalisé au MEB

La troisième étape correspond à la création d'une image en trois dimensions à partir d'une distribution granulaire du ciment. Cette étape permet de placer dans un volume cubique défini (100 pixels de côté est la valeur par défaut) des particules de ciment sphériques, en précisant le nombre de tailles différentes que l'on souhaite intégrer dans la structure et leurs rayons respectifs. Cette étape permet en plus de la création de l'empilement de grains tel que décrit précédemment, d'ajouter des particules sphériques en précisant leur type de phase (Ciment, gypse, fillers, cendres volantes, granulats, etc.) et de mesurer les fractions des phases (vides, solides, les sulfates de calcium, etc.). La Figure I.17 donne une coupe faite dans un plan médian de l'image 3D générée.

La quatrième étape a pour fonction de répartir les différentes phases du ciment dans la microstructure. Cette étape se déroule par sous-étapes successives. La première consiste à fractionner les particules de ciment en silicates et aluminates, la seconde à séparer les silicates

---

<sup>1</sup> Le logiciel CEMHYD3D est téléchargeable gratuitement sur le site du NIST.

en  $C_3S$  et  $C_2S$ , la dernière permet de diviser les aluminates en  $C_3A$  et  $C_4AF$ . La Figure I.18 donne la répartition des constituants du ciment à la fin de cette quatrième étape.

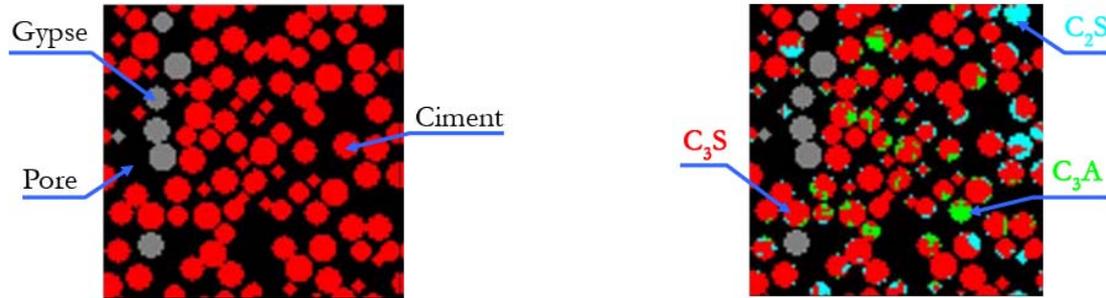


Figure I.17. Coupe d'un empilement généré à la 3<sup>ème</sup> étape de CEMHYD3D

Figure I.18. Distribution des constituants du ciment à la 4<sup>ème</sup> étape de CEMHYD3D

La cinquième et dernière étape permet de simuler le processus l'hydratation et génère une microstructure finale de la pâte de ciment hydratée. Une fois la microstructure 3D initiale générée, l'hydratation est exécutée sous forme d'une série de dissolution/diffusion/cycles de réaction. Dans la phase de dissolution, les pixels constituant les composés solubles en contact avec l'espace poral se dissolvent et entrent en solution comme une ou plusieurs espèces diffusantes. Ces espèces suivent alors des chemins aléatoires dans l'espace interstitiel jusqu'à ce qu'une réaction commence. Après qu'un certain nombre (généralement 500) d'étapes de diffusion ait eu lieu, les informations de phases sont enregistrées, et une porosité de vide est créée pour simuler le retrait chimique (si l'hydratation se fait en condition saturée), ensuite, un autre cycle de dissolution est exécuté. Les identifiants ainsi que les emplacements des espèces toujours en diffusion sont stockés dans une liste allouée dynamiquement, de sorte que ces espèces restent en solution d'un cycle de dissolution à un autre. Cependant, durant la dernière étape de diffusion du dernier cycle d'hydratation, toutes les espèces en diffusion sont transformées en la phase dont elles sont initialement issues ou bien en produits d'hydratation adéquats [BEN 97b].

En outre, après chaque cycle de dissolution, la chaleur libérée par les réactions et le degré d'hydratation obtenu sont employés pour mettre à jour la capacité calorifique et la température du système. La capacité calorifique est une fonction du degré d'hydratation, et subit une diminution d'environ 10% pendant l'hydratation à cause des changements d'état de l'eau présente dans la pâte de ciment [WAL 96]. La Figure I.19 donne la coupe d'une image de pâte de ciment hydratée.

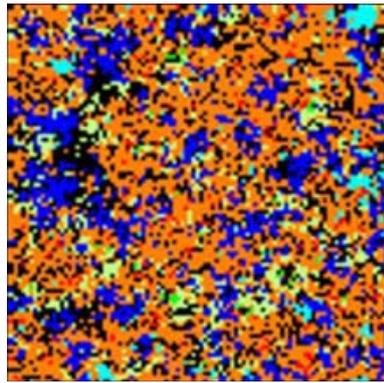


Figure I.19. Structure d'une pâte de ciment hydratée

Le Tableau I.6 résume les étapes, leurs particularités ainsi que le programme utilisé à chacune d'elles.

Tableau I.6 : Étapes de création de la microstructure d'une pâte de ciment hydratée

Étapes	Descriptif	Programmes
1	Acquérir et générer une image en deux dimensions de la distribution granulométrique du ciment	statsimp3.c
2	Déterminer l'autocorrélation pour : C <sub>3</sub> S + C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A ou C <sub>4</sub> AF	corrcalc.c corrxy2r.c
3	Créer une image en trois dimensions de la distribution granulaire du ciment	genpart3D.c
4	Répartition des phases dans l'image en 3 dimensions pour les silicates et les aluminates C <sub>3</sub> S/C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A/C <sub>4</sub> AF	rand3D.c ou rand3D.f stat3D.c sinter3D.c
5	Exécution du modèle d'hydratation	disreal3d.c

### I.3.3.4 Analyse des modèles proposés

Les modèles d'hydratation que nous avons vus considèrent que chacun des quatre constituants du ciment s'hydrate indépendamment des autres. Ces modèles donnent l'évolution des taux d'hydratation des constituants du ciment au cours du temps.

Les modèles d'Avrami et Papadakis sont des modèles empiriques qui donnent l'évolution du taux d'hydratation des constituants du ciment sous forme de loi en puissance, ils introduisent des paramètres d'ajustement dépendant du type de ciment et des conditions de son hydratation. Knudsen propose un modèle qui donne un degré d'hydratation global en fonction du temps. Ce modèle ainsi que les deux précédents ne tiennent pas compte de l'interaction

entre les cinétiques d'hydratation et la porosité. Delmi et al. tiennent compte de cette interaction et proposent un modèle reliant l'évolution de l'hydratation à la variation conséquente de la porosité.

D'autres modèles tenant compte de l'évolution de la microstructure en fonction des cinétiques d'hydratation sont ceux proposés par Van Breugel (HYMOSTRUC) et Pignat (EPFL). Ils considèrent une hydratation par expansion concentrique des sphères de ciment avec un développement des hydrates au voisinage des produits d'hydratation. Hymostruc considère une hydratation des quatre constituants principaux du ciment alors que le modèle de Pignat ne tient compte que de l'hydratation du  $C_3S$  qui est le constituant prépondérant dans le ciment.

Le dernier modèle, CEMHYD3D proposé par Bentz, est le plus complet. Il prend en compte les quatre composants principaux du ciment anhydre et permet d'ajouter d'autres espèces telles que le gypse. Il se base sur une séparation des composants du ciment en phases dispersées aléatoirement dans un volume donné, puis il donne l'hydratation de ces constituants par une suite de cycles dissolution/diffusion/réaction. Les produits d'hydratation se forment au voisinage des grains ainsi que dans les espaces intergranulaires initiaux. Ce modèle permet aussi la précipitation des hydrates dans les pores. En sortie du modèle CEMHYD3D, une image de la microstructure hydratée est générée avec un code couleur correspondant à chaque espèce dans la pâte de ciment.

## I.4 Perméabilité des matériaux cimentaires

Trois fluides sont susceptibles de pénétrer dans la matrice poreuse cimentaire et de mettre en cause sa durabilité. Ce sont : l'eau, pure ou contenant des ions, le gaz carbonique et l'oxygène. Ils peuvent se déplacer au travers du matériau de différentes façons, mais tous les mouvements dépendent principalement de la structure de la pâte de ciment hydratée [NEV 00]. La durabilité des bétons dépend en grande partie de leur perméabilité.

### I.4.1 Définition de la perméabilité au gaz

La perméabilité d'un matériau cimentaire caractérise sa capacité à se laisser traverser par un fluide sous gradient de pression totale (selon la loi de Darcy). La vitesse de filtration  $\vec{v}$  d'un fluide régie par la loi de Darcy, en conditions non saturées, en négligeant les effets de gravité et les effets dynamiques, est donnée pour un écoulement laminaire d'un fluide Newtonien par la relation (I.31) :

$$\vec{v} = -\frac{K}{\eta} \vec{\nabla}p \quad [m/s] \quad \text{I.31}$$

Où  $\vec{\nabla}p$  en (Pa/m) représente le gradient de pression auquel est soumis le matériau,  $\eta$  en (Pa.s) la viscosité dynamique du fluide et  $K$  en ( $m^2$ ) est la perméabilité du matériau. Cette

perméabilité  $K$  au gaz dépend du degré de saturation en eau, par conséquent on peut l'écrire comme donnée par la relation (I.32) [BAR 98] :

$$K = k_{INT} \cdot k_r(S) \quad [m^2] \quad I.32$$

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

La perméabilité apparente ( $K/\eta$ ) dépend des caractéristiques du fluide, du réseau poreux du matériau (distribution de la taille des pores, connectivité ...) et également de l'état hydrique du matériau [BAR 98]. La perméabilité dépend également de l'état de (micro) fissuration, en effet la corrélation entre ces deux paramètres fut établie par Picandet [PIC 01] pour un endommagement diffus ainsi que par Choinska [CHO 06] pour une fissuration localisée. L'écoulement est grandement influencé par la taille des pores ou l'ouverture des fissures, ainsi que leur connectivité. En première approximation, on peut considérer que la perméabilité varie avec l'ouverture de la fissure au cube, conformément aux lois de Poiseuille en considérant la fissure comme constituée de deux plans parallèles espacés de l'ouverture apparente. Au-delà du seuil de percolation et en présence de fissures, la perméabilité peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur [TOR 99]. À la perméabilité donnée par l'expression I.32 vient s'ajouter un facteur noté  $k(d)$  en (-) caractérisant l'endommagement causé par la fissuration, par conséquent cette perméabilité s'écrit sous la forme donnée par l'expression

$$K = k_{INT} \cdot k_r(S) \cdot k(d) \quad [m^2] \quad I.33$$

#### I.4.1.1 Fluide incompressible

Dans le cas d'un écoulement d'un fluide incompressible purement visqueux (tel que l'eau) à travers un milieu poreux saturé par ce fluide, la loi de Darcy donnée par la relation (I.31) peut être directement appliquée. La perméabilité est souvent ramenée à la conductivité hydraulique du fluide  $K_L$  en ( $m/s$ ) ou appelée coefficient de perméabilité. Lorsque le matériau n'est pas saturé, la conductivité hydraulique obtenue notée  $K_{L(S)}$  est inférieure à  $K_L$  et dépend du degré de saturation ( $S$ ). La conductivité hydraulique  $K_L$  dépendant de la viscosité dynamique du fluide  $\mu$  en ( $kg/[m.s]$ ) est donnée en fonction de la perméabilité  $K$  de la loi de Darcy par la relation (I.34) :

$$K_L = K \frac{\rho_L g}{\mu} \quad [m/s] \quad I.34$$

Où  $\rho_L$  en ( $kg/m^3$ ) est la masse volumique du fluide, et  $g$  en ( $m/s^2$ ) est la gravité terrestre.

Dans ce cas, la loi de Darcy nous donne alors le débit  $Q$  en ( $m^3/s$ ) à la sortie du matériau par la relation (I.35) en fonction de la charge hydraulique  $\Delta H$  en ( $m$ ) appliquée au fluide, de la

section  $S$  et de l'épaisseur  $L$  en (m) du matériau ainsi que de la conductivité hydraulique  $K_L$  en (m/s).

$$Q = K_L S \frac{\Delta H}{L} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{I.35}$$

#### I.4.1.2 Fluide compressible

Dans le cas d'un écoulement de gaz, la loi de Darcy ne peut être directement appliquée à cause de la compressibilité du gaz ainsi que son caractère non purement visqueux de l'écoulement.

En écoulement laminaire d'un fluide compressible, régi par l'application d'un gradient de pression aux bornes d'un échantillon, nous pouvons calculer, à l'état d'équilibre, un débit de sortie du fluide  $Q_s$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ). Ce débit permet de calculer sa vitesse de sortie  $V_s$  (m/s) donnée par l'expression (I.36) [SAN 96] [PIC 01]. Les pressions  $P_E$  et  $P_S$  en (Pa) sont respectivement les pressions appliquées à l'entrée et à la sortie d'un échantillon d'épaisseur  $L$  en (m).

$$V_s = \frac{K}{2L\eta} \frac{(P_E^2 - P_S^2)}{P_S} \quad [\text{m}/\text{s}] \quad \text{I.36}$$

#### I.4.2 Détermination de la perméabilité intrinsèque

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

Klinkenberg [KLI 41] définit un effet qui caractérise le phénomène de glissement du fluide aux parois des pores dans le matériau. Car en basses pressions, l'écoulement est affecté par la présence des chocs des molécules du fluide avec les parois. En d'autres termes, en écoulement selon la loi de Darcy, la vitesse du frottement du fluide avec les parois est supposée nulle, ce qui n'est pas le cas pour les écoulements gazeux. Klinkenberg propose une évaluation de la perméabilité intrinsèque  $K_{INT}$  (relation I.37) en fonction de la perméabilité apparente  $K_A$  et de la pression moyenne entre les faces amont et aval de l'échantillon donnée par l'expression (I.38) [PER 92b].

$$K_A = K_{INT} \beta \frac{1}{P_m} + K_{INT} \quad [\text{m}^2] \quad \text{I.37}$$

où :  $\beta$  en (Pa) est un facteur de glissement du gaz (constant)

$$\frac{1}{P_m} = \frac{2}{[P_H - P_B]} \quad [Pa^{-1}] \quad I.38$$

Le terme  $K_{INT} \times \beta$  étant constant, la courbe de  $K_A$  en fonction de l'inverse de la pression moyenne est donnée par une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées nous donne la perméabilité intrinsèque ( $K_{INT}$ ). Cette perméabilité intrinsèque reste une estimation qui ne sera vérifiée que si l'on suppose qu'aucun autre phénomène n'affecte l'écoulement du gaz à travers l'échantillon à part celui de Klinkenberg. De ce fait, la perméabilité intrinsèque d'un béton soumis à un écoulement laminaire peut être déterminée par une extrapolation (régression linéaire) des perméabilités apparentes obtenues par la mesure selon la loi de Darcy, pour une pression moyenne qui tend vers l'infini. La signification physique de cette approche est que la perméabilité intrinsèque  $K_{INT}$  est la valeur limite de la perméabilité apparente lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide) [CHO 06].

### I.4.3 Techniques de mesure de la perméabilité au gaz et au liquide

La perméabilité apparente au gaz du béton est mesurée après séchage préalable, soit en appliquant une charge constante, c'est-à-dire un gradient de pression constant, soit une charge variable. Dans les deux cas, la perméabilité mesurée dépend de la pression appliquée. Le gaz le plus couramment utilisé est l'oxygène, mais l'essai peut aussi être réalisé avec tout autre gaz inerte vis-à-vis du matériau cimentaire tel que l'azote ou l'air sec. Si l'on souhaite déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau, c'est-à-dire une perméabilité indépendante de la pression du gaz, il est nécessaire de réaliser des mesures à différentes pressions, afin de pouvoir effectuer le calcul suivant la méthode de Klinkenberg [PER 92].

La façon la plus simple de mesurer la perméabilité à l'eau d'un béton durci consiste à saturer en eau une éprouvette, à imposer une différence de pression entre ses deux faces et à mesurer le débit de fluide la traversant pendant un temps donné, cet essai n'est toutefois réalisable que sur des matériaux suffisamment poreux.

Les valeurs que l'on trouve pour la perméabilité aux gaz et aux liquides sont de même ordre de grandeur pour un matériau très poreux. Par contre, lorsque la porosité diminue, les valeurs divergent nettement et un coefficient pouvant atteindre  $10^3$  peut être enregistré entre les deux paramètres ainsi mesurés pour des matériaux peu poreux [PER 92].

#### I.4.3.1 Méthode Cembureau

La technique CEMBUREAU permet de mesurer une perméabilité apparente pour différentes pressions différentielles. Ces pressions sont appliquées par paliers sur une des deux facettes planes d'un échantillon cylindrique 11×5 cm dont le contour est étanchéifié, l'autre facette de l'échantillon, qui constitue la facette de sortie du gaz, est laissée à la pression atmosphérique.

Pour chaque palier de pression d'entrée, le débit de gaz  $Q$  en ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) donné par l'expression (I.39) est mesuré à pression atmosphérique à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon comprenant une série de quatre tubes calibrés de 1,5 – 5 – 15 et 150 ml. Les tubes sont choisis de telle façon que la bulle de savon parcourt une distance maximum pendant une durée comprise entre 20 et 60 secondes conformément aux recommandations [AFPC 97][KOL 89].

$$Q = \frac{V}{t_{\text{Moy}}} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{I.39}$$

Où  $V$  est la portion volumique en ( $\text{m}^3$ ) lue sur le débitmètre que parcourt la bulle de savon ;  $t_{\text{moy}}$  en (s) est la moyenne des temps mis par la bulle pour parcourir cette portion volumique.

La perméabilité apparente est ensuite calculée pour chaque palier de pression à l'aide de la relation (I.36) qui s'écrit dans ce cas comme suit :

$$K_A = \frac{2QP_s L \mu}{A(P_E^2 - P_s^2)} \quad [\text{m}^2] \quad \text{I.40}$$

Où  $A$  en ( $\text{m}^2$ ) est la section de la facette de sortie de l'échantillon.  $P_s$  en (Pa) est la pression de sortie égale à la pression atmosphérique,  $P_E$  en (Pa) est la pression d'injection du gaz,  $L$  en (m) est l'épaisseur de l'échantillon et  $\mu$  en (Pa.s) est la viscosité du gaz traversant l'échantillon.

La perméabilité intrinsèque est calculée par une régression linéaire suivant l'approche de Klinkenberg.

#### I.4.3.2 Méthode Pulse-test

La technique pulse test consiste à soumettre un échantillon cylindrique de 37 mm de diamètre et 50 mm d'épaisseur [YUR 03] confiné latéralement à une pression d'injection  $P_i$  sur ses facettes amont et aval. Le confinement de l'échantillon se fait par une membrane sur laquelle est appliquée une pression dite de confinement supérieure à la pression d'injection.

La pression à l'amont de l'échantillon est amenée à une pression  $P_0$  en exerçant une légère surpression  $\Delta P_0$  ( $P_0 = P_i + \Delta P_0$ ). Deux réservoirs tampons de volumes  $V_1$  et  $V_2$  en ( $\text{m}^3$ ), placés respectivement à l'amont et à l'aval de l'échantillon, permettent de réguler la surpression initiale ( $\Delta P_0$ ). L'évolution de la pression différentielle est enregistrée à l'aide d'un manomètre de pression différentiel placé entre l'amont et l'aval de l'échantillon.

L'écoulement du gaz est supposé assez lent pour être considéré comme laminaire et régi par la loi de Darcy. La détermination de la perméabilité se fait par une méthode analytique simplifiée [SKO 03][YUR 03] en supposant le régime transitoire comme une succession de régimes permanents établis. L'évolution de la pression au cours du temps est donc donnée par l'expression (I.41) suivante :

$$\Delta P(t) = P_{\text{amont}}(t) - P_{\text{aval}}(t) = \Delta P_0 \exp(-ct) \quad [\text{Pa}] \quad \text{I.41}$$

où  $P_{\text{amont}}(t)$  et  $P_{\text{aval}}(t)$  sont les pressions enregistrées respectivement à l'amont et à l'aval de l'échantillon à un instant  $t$ , et «  $c$  » est un paramètre obtenu par ajustement de l'expression (I.41) avec la chute réelle mesurée expérimentalement. La perméabilité apparente de l'échantillon est donc calculée suivant l'équation (I.42) :

$$K_A = \frac{cL\mu}{P_f S \left( \frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)} \quad [\text{m}^2] \quad \text{I.42}$$

où  $P_f$  en (Pa) est la pression d'équilibre obtenue après injection de la surpression ( $\Delta P_0$ ),  $L$  en (m) est l'épaisseur de l'échantillon,  $S$  en ( $\text{m}^2$ ) est la section de l'échantillon et  $\eta$  en (Pa.s) est la viscosité dynamique du gaz utilisé.

#### I.4.4 Modélisation de la perméabilité

Les différents modèles existant dans la littérature peuvent être séparés en modèles s'appuyant sur une représentation simplifiée de la microstructure sous forme de réseaux de tubes capillaires, et d'autres se basant sur une microstructure calculée à partir de modèles d'hydratation.

##### I.4.4.1 Modèles se basant sur des réseaux de tubes

Les modèles de ce type considèrent une microstructure simplifiée sous forme de réseau de tubes capillaires. Ils se basent sur un rayon de pores unique dans la plupart des cas tel le modèle de Katz-Thompson ou celui de Karman-Kozeny, ou parfois sur plusieurs rayons de pores différents en considérant plusieurs modes poraux pour le calcul de la perméabilité (modèle LEPTAB).

##### → Modèle de Kozeny-Carman

Kozeny [KOZ 27] donne un modèle des tubes capillaires et le résout pour diverses formes de section de tube. Il aboutit à l'équation (I.43) qui porte son nom :

$$K = c_0 \frac{\phi^3}{S_v^2} \quad \text{I.43}$$

Où  $S_v$  est la surface spécifique définie comme l'interface solide-fluide par unité de volume total et  $\phi$  est la porosité. Lorsque les capillaires ont une section circulaire, la constante  $c_0$ , dite constante de Kozeny, est égale à 0,5. Elle est égale à 0,562 pour un carré et à 0,597 pour un triangle équilatéral. Selon Carman [BEA 72], la valeur  $c_0=0,5$  permet de représenter au mieux

les données expérimentales. Ce modèle est parfois appelé modèle du rayon hydraulique car il reste valable dans le cas où la taille des pores n'est pas unique mais suit une distribution. Dans ce cas, si l'écart-type n'est pas trop grand, il suffit de remplacer le rayon  $r$  par le double du rayon hydraulique  $r_h$ , défini comme le rapport du volume poreux sur la surface mouillée par le fluide.

#### → **Modèle de Katz-Thompson**

Le modèle de Katz – Thompson, à la base développé pour les roches mais applicable pour les matériaux à base de ciment [GAR 90], consiste à évaluer la perméabilité intrinsèque  $K_{int}$  à partir d'un rayon critique de percolation  $r_c$  et de la conductivité électrique (Modèle K&T I).

$$K_{INT} = \frac{4}{226} r_c^2 \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad [m^2] \quad \text{I.44}$$

$r_c$  correspond au rayon du mode principal de la distribution de la taille des pores, il est déterminé par porosimétrie au mercure.  $\sigma$  est la conductivité électrique du matériau poreux saturé par un électrolyte de conductivité électrique  $\sigma_0$  qui dépend des concentrations des différents ions en solution. Sa détermination est problématique du fait de la complexité des équilibres chimiques entre la matrice cimentaire et la phase liquide. Le rapport  $\sigma/\sigma_0$  correspond à une mesure de la tortuosité.

Le second modèle de Katz – Thompson qui est une extension du premier, permet de prédire  $K_{int}$  et le rapport  $(\sigma/\sigma_0)$  à partir des seuls résultats obtenus par porosimétrie au mercure. Une étude comparative entre les modèles a été faite par Thiery et al. [THI 03] qui ont conclu que le modèle à l'origine développé pour les roches, peut être utilisé sur les matériaux cimentaires. Ce modèle a été modifié par Thiery qui a remplacé le terme de la tortuosité  $\sigma/\sigma_0$  en l'exprimant à l'aide de données de la porosimétrie au mercure.

Ce modèle est fondé sur la séparation du réseau poreux en deux classes de canaux en se basant sur le principe suivant : on se donne  $r$  une taille de pore supérieure à  $r_c$  et on considère que tous les pores de rayon supérieur à  $r$  ont une conductivité (hydraulique ou électrique) nulle, tandis que ceux de rayon inférieur ont une conductivité fixée correspondant à celle d'un pore cylindrique de rayon  $r$ . Les auteurs postulent alors les formes suivantes pour la conductivité hydraulique  $g_h(r)$  donnée par l'expression (I.45), et la conductivité électrique  $g_e(r)$  donnée par l'expression (I.46) de l'ensemble du réseau poreux :

$$g_h(r) = \phi \frac{1}{89} \frac{L}{r_c} r^3 S(r) \quad \text{I.45}$$

$$g_c(r) = \sigma_0 \phi \frac{L}{r_c} r S(r) \quad \text{I.46}$$

où  $\phi$  est la porosité totale du matériau,  $S(r)$  est la fraction volumique des pores connectés à l'amas infini de rayon inférieur  $r$ .  $S(r)$  est nulle si  $r \geq r_c$  et  $S(0) = 1$ .  $L$  caractérise la taille de l'échantillon. Ces fonctions  $g_c$  et  $g_h$  constituent des bornes inférieures des conductivités réelles du matériau. L'approche proposée par Katz et Thompson est de maximiser ces conductivités pour se rapprocher au mieux des valeurs réelles. On retient ainsi la valeur  $r_h$  (respectivement  $r_c$ ) qui maximise  $r^3 S(r)$  (respectivement  $r S(r)$ ). Au final la perméabilité et la conductivité électrique sont minorées par l'expression (I.47) pour la perméabilité intrinsèque  $K_{int}$  et l'expression (I.48) pour la conductivité  $\sigma$  [THI 03]:

$$K_{INT} = \frac{g_h(r_h)}{L} = \phi \frac{1}{89} \frac{r_h}{r_c} r_h^2 S(r_h) \quad \text{I.47}$$

$$\sigma = \frac{g_c(r_c)}{L} = \sigma_0 \phi \frac{r_c}{r_c} r_c S(r_c) \quad \text{I.48}$$

### → Modèle LEPTIAB

Un premier LEPTIAB-99 modèle réalisé par Aït-Mokhtar et al. [AIT 99] propose une relation entre la perméabilité et la microstructure. Il se base sur des données expérimentales de porosimétrie au mercure et une distribution de la taille des pores modélisée par une fonction de distribution statistique de type log-normal. Ce modèle exprime la porosité, la perméabilité et d'autres paramètres liés à la structure poreuse du matériau. Il concerne seulement la perméabilité à l'eau au cours d'un écoulement à travers un milieu poreux. Il ne vise pas à traiter les phénomènes capillaires qui ont été étudiés d'une façon détaillée par Riecken [RIE 96].

Ce modèle admet que la microstructure se compose de pores cylindriques parallèles de longueurs égales ( $L$ ) mais de rayons de pores différents  $r_p$  entourés du volume du matériau avec une surface unitaire représentative [AIT 99]. Pour une porosité polymodale,  $N$  taille de pores, la perméabilité est donnée par l'équation (I.49) :

$$K = \sum_{j=1}^N e^{6\xi_j^2} \frac{\varepsilon_{p_j} r_{p_{mj}}^2}{8} \quad \text{I.49}$$

Où  $\varepsilon_{p_j}$  est la porosité partielle du matériau relative à un mode poral du matériau.

La porosité totale du matériau est donnée par la relation (I.50).

$$\varepsilon_p = \pi n_{p_0} r_{p_m}^2 e^{2\xi^2} \quad \text{I.50}$$

Avec  $n_{p_0}$  le nombre de pores par unité de surface,  $\xi$  est un paramètre adimensionnel de localisation. En se servant des résultats des essais de porosimétrie au mercure et en les combinant avec l'équation (I.50), les paramètres  $n_{p_0}$ ,  $\xi$  et  $r_{p_m}$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$\xi = \frac{\varepsilon_p}{\alpha\sqrt{2\pi}} \quad \text{I.51}$$

$$r_{p_m} = \frac{r_{p_{max}}}{e^{2\xi^2}} \quad \text{I.52}$$

$$n_{p_0} = \frac{\varepsilon_p}{\pi r_{p_m}^2 e^{2\xi^2}} \quad \text{I.53}$$

Un deuxième modèle LEPTIAB-05 est développé par la suite par Aït-Mokhtar et al. pour tenir compte de la tortuosité  $\tau$  ainsi que de la constrictivité en porosité bimodale [AIT 02] et polymodale [AMI 05], telle qu'observée grâce aux essais de porosimétrie au mercure. Une distribution de la taille des pores est représentée par la Figure I.20 suivante :

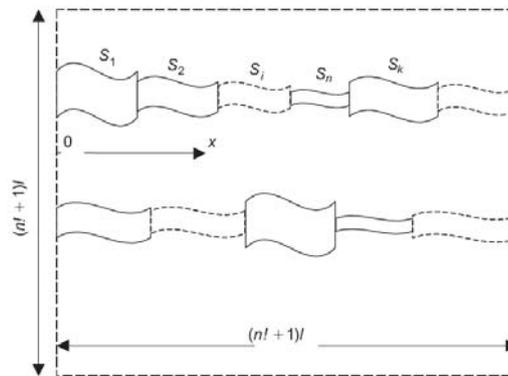


Figure I.20. Représentation d'une porosité polymodale avec  $N$  tailles de pores

Dans ce cas la tortuosité s'écrit :

$$\tau = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{i_n}} \quad \text{I.54}$$

La porosité du matériau est donnée par l'équation (I.55) :

$$\varepsilon_p = 3\tau \frac{S_n}{l^2} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_{in} q_{in}}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in}}} \quad \text{I.55}$$

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

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

La perméabilité intrinsèque sera exprimée par l'équation (I.56)

$$K = \frac{\delta \varepsilon_p}{24\tau^2} r_n^2 \quad \text{I.56}$$

Avec  $\delta$  le facteur de constrictivité défini par l'équation (I.57) :

$$\delta = \frac{\left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{q_{in}} \right)^2}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_{in} q_{in}} \right) \left( \sum_{i=1}^n \frac{m_{in}^2}{q_{in}} \right)} \quad \text{I.57}$$

#### I.4.4.2 Modèles se basant sur des microstructures construites numériquement

Ces modèles se basent généralement sur des microstructures générées numériquement. Les microstructures qui reviennent souvent sont composées de sphères d'une ou plusieurs tailles, formant le squelette solide à travers lequel est simulé un écoulement.

##### → HYMOSTRUC

Van Breugel et al. [YE 06] proposent un modèle de réseau de capillaires basé sur le modèle HYMOSTRUC et visant à prédire la perméabilité de la pâte de ciment. La porosité obtenue par l'hydratation de sphères de ciment à l'aide d'HYMOSTRUC est assimilée à un réseau de pores cylindriques connectés comme le montre la Figure I.21.

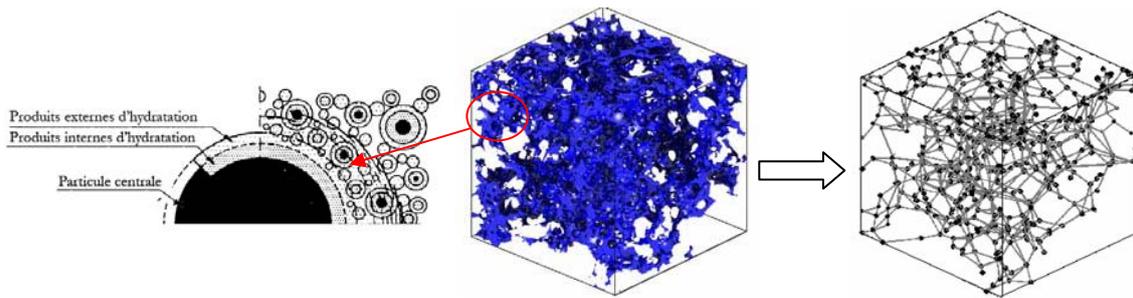


Figure I.21. Réseau de pores obtenu par le modèle HYMOSTRUC.

Sur cette base, la conductivité hydraulique est estimée et un débit du fluide est calculé selon la loi de Hagen – Poiseuille. Ce modèle permet aussi de déterminer la pression pour chaque nœud du réseau par la méthode d'élimination de Gauss. Cela permet de calculer la perméabilité du réseau directement à partir de la loi de Darcy.

Selon ce modèle, les perméabilités obtenues pour des pâtes de ciment hydratées sont sensiblement liée au choix de la distribution de la taille des grains de ciment dans le mélange initial.

#### → **Modèle Pignat - EPFL**

Le modèle EPFL développé par Pignat [PIG 03] [PIG 05], se base sur les cinétiques d'hydratation des particules pour simuler l'évolution de la microstructure du ciment lors de l'hydratation. L'espace poreux capillaire est caractérisé par transformation en un réseau de tubes cylindriques. Cette transformation est analytique, ce qui permet de décrire une large gamme de tailles de pores sans limite de résolution. La détermination de la perméabilité est basée sur l'application des lois de Darcy et de Poiseuille.

#### → **CEMHYD3D**

Les auteurs ont développé un programme pour le calcul de la perméabilité à partir d'une image de microstructure modélisée par CEMHYD3D ou d'une microstructure tridimensionnelle réelle. D'abord, l'image de la microstructure en question est convertie en une liste de coordonnées des voxels où les composantes de la pression et de la vitesse seront représentées. Dans une seconde partie, on procède à la résolution numérique des équations linéaires de Stokes en trois dimensions en utilisant un schéma aux différences finies en association avec l'algorithme artificiel de relaxation de la compressibilité [BEN 07]. La perméabilité est déterminée par application de la loi de Darcy après calcul de la vitesse moyenne en sortie.

### **I.4.5 Analyse des modèles proposés**

Les modèles de réseau de pores que nous venons de voir nous donnent une expression de la perméabilité du matériau en se basant sur l'hypothèse de pores cylindriques. Carman-Kozeny

ont donné quant à eux une expression de la perméabilité en introduisant un coefficient qui tient compte de la forme des pores.

Les modèles de Katz Thompson et Carman-Kozeny ne tiennent pas compte des modes de la porosité dans les matériaux, ni de la tortuosité et de la constrictivité. Contrairement au modèle développé au LEPTIAB par Aït-Mokhtar et al. (sur la base de la combinaison de la loi de Darcy et Hagen), qui introduit en plus de l'aspect tortueux et de la constrictivité des pores une distribution polymodale des pores obtenue grâce aux essais de porosimétrie au mercure, mais ce modèle considère malgré cela que tous les pores ont une section circulaire.

Les modèles se basant sur des microstructures numériques se veulent plus proches des configurations réelles des matériaux cimentaires, mais restent différents les uns des autres par la prise en compte des phases du ciment ainsi que par l'approche utilisée pour la définition des fractions de ces espèces dans la structure. Pour la détermination de la perméabilité, ces modèles se basent sur les lois de Darcy et de Poiseuille.

## I.5 Conclusion

Selon leur composition, les matériaux cimentaires sont classés en différents types.

A travers ce qui a été exposé dans cette étude bibliographique, nous avons mis en évidence les éléments principaux entrant dans la composition d'un matériau cimentaire en général ainsi que les éléments intervenant dans leur formulation, nous avons ensuite spécifié le type d'éléments ou matériau constituant chaque type de béton, à savoir les bétons ordinaires ou classiques, les BHP et les BAP/BAN.

La suite du chapitre a porté sur l'hydratation des matériaux cimentaires, en détaillant le processus ainsi que les équations qui le régissent. En sachant que les produits d'hydratation changent la configuration du réseau poreux dans le matériau cimentaire, nous avons présenté des modèles d'évolution de la porosité durant l'hydratation, ainsi que quelques modèles décrivant cette hydratation.

Ce chapitre nous a permis de présenter les différents types de matériaux cimentaires et les propriétés morphologiques de leur microstructure dans le but d'analyser leur formation et les produits les constituant après hydratation, y compris leur composition à l'échelle microscopique. Cela dit, cette composition reste très variable pour un même matériau d'un échantillon à un autre et donne au matériau un aspect hétérogène à microstructure aléatoire. La compréhension de la formation de cette microstructure (très complexe), nous permettra de mieux cerner les phénomènes se produisant dans le matériau dont les phénomènes de transfert.

La formation du réseau poreux dans les matériaux cimentaires dépend de plusieurs paramètres dont essentiellement le rapport E/C entrant dans la formulation ainsi que les autres éléments entrant dans la composition et leurs propriétés (granularité, composition, morphologie, etc.).

La microstructure de ces matériaux dépend également de l'état d'hydratation du ciment et des produits de cette dernière.

Et pour finir nous avons étudié quelques paramètres de durabilité des matériaux cimentaires, à savoir la perméabilité aux fluides (gaz et liquides), les méthodes de mesure de cette dernière, ainsi que les différents modèles existants.

La plupart des modèles de la littérature définissant la perméabilité, en particulier ceux que nous avons exposés dans ce chapitre, considèrent comme donnée d'entrée les propriétés de la microstructure étudiée. Il n'existe quasiment pas de modèles permettant de calculer la perméabilité des matériaux cimentaires à partir de leur composition.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer un modèle permettant de calculer la perméabilité d'un matériau cimentaire à partir de ses paramètres de formulation. Ce modèle sera comparé à ceux de la littérature qui nécessitent la connaissance des propriétés microstructurales du matériau. Ces propriétés sont obtenues expérimentalement.

Nous avons alors mis au point un programme expérimental, présenté dans le chapitre Chapitre II, nous permettant de définir les propriétés microstructurales d'un matériau cimentaire. Ce programme inclus aussi la mesure de la perméabilité au gaz de différents matériaux dans le but de valider le modèle que nous allons proposer.



## Chapitre II

### Programme expérimental

---

#### II.1 Introduction

Dans le but de concrétiser le lien entre la composition des matériaux cimentaires et quelques paramètres indicateurs de leur durabilité, nous avons mis au point un programme expérimental permettant de caractériser ces matériaux. Nous avons choisis comme paramètre de durabilité, les paramètres de microstructure (porosité, distribution de la taille des pores) et la perméabilité au gaz.

Nous étudions l'influence de certains paramètres intervenant dans la composition sur ces indicateurs de durabilité. Parmi ces paramètres nous retenons le rapport E/C, le dosage en superplastifiant ou encore la présence d'addition minérale (filler calcaire). L'étude de cette influence passe par la caractérisation de la microstructure à travers les paramètres précédents. La microstructure varie en fonction de la composition d'où l'intérêt d'étudier l'influence des paramètres de formulation.

Pour caractériser la microstructure des différents matériaux étudiés, nous avons effectué une série d'essais dont la porosimétrie à l'eau afin de définir la porosité totale accessible à l'eau ; la porosimétrie au mercure afin de représenter la répartition des tailles de pores dans le matériau ; l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour la détermination du degré d'hydratation ; et enfin la mesure de la perméabilité au gaz.

Dans ce chapitre nous donnons les compositions des matériaux étudiés ainsi que le mode de conditionnement de ces derniers pour les préparer aux essais. Nous présentons aussi les différentes techniques et protocoles expérimentaux expliquant et analysant les méthodes utilisées.

## II.2 Matériaux étudiés

Cette étude porte dans un premier temps sur des pâtes ainsi que des mortiers avec différents volumes de pâte de ciment. Leurs compositions sont choisies de façon à représenter la proportion « mortier » qu'on retrouve dans les bétons usuels.

Les formules retenues ont été réalisées avec deux rapports E/C (0,4 et 0,6) tout en faisant varier le volume de pâte (40 %, 50 %, 60 %, 80 %, et 100 %). Les matériaux ainsi formulés sont dits *mortiers ordinaires* et notés mortiers "A" contenant une pâte de ciment ordinaire (eau + ciment). Aux formules précédentes, nous avons ajouté, en premier lieu, du filler calcaire avec un rapport (A/C=0,5), ces mortiers ainsi formulés (eau + ciment + addition minérale + 'sable') sont dits *mortier-addition* et sont notés mortiers "C".

Ensuite, nous avons ajouté un superplastifiant aux formules contenant le filler calcaire, car une telle composition s'avère sèche et nécessite l'ajout d'un réducteur d'eau (ou fluidifiant). Les mortiers obtenus (eau + ciment + addition + adjuvant + 'sable') sont appelés mortier *autoplaçant* et sont notés mortiers "B".

Dans un second temps, notre étude se porte sur trois bétons dont deux autoplaçants (BAP) et un béton ordinaire. Le premier béton autoplaçant BAP1 est formulé en laboratoire avec des proportions type d'un BAP, le deuxième béton autoplaçant BAP2 ainsi que le béton ordinaire BO sont fabriqués en centrale par *Vendée Matériaux*.

### II.2.1 Composition des matériaux

#### II.2.1.1 Pâtes de ciment

Les pâtes de ciment sont fabriquées avec deux ciments différents :

*Ciment 1* : CEM I 52,5 provenant de la cimenterie d'Airvault (dpt. Deux-Sèvres).

*Ciment 2* : CEM I 52,5 provenant de la cimenterie de Montalieu (dpt. Isère).

#### II.2.1.2 Mortiers

Les mortiers utilisés sont composés de :

*Sable* : classe granulaire 0/2 produit à la sableuse de CADEUIL (dpt. Charente Maritime).

*Ciment* : CEM I 52,5 provenant de la cimenterie d'Airvault (dpt. Deux-Sèvres).

*Addition minérale* : Fillers calcaires.

*Adjuvant* : Superplastifiant (CHRYSO OPTIMA 200).

### II.2.1.3 Bétons autoplaçants 'BAP'

Le béton **BAP1**, fabriqué en laboratoire, est composé de :

*Graviers* : classe granulaire 6,3/10 produit à la carrière KLEBER MOREAU (dpt. Vendée).

*Sable* : classe granulaire 0/2 produit à la sablière de CADEUIL (dpt. Charente Maritime)

*Ciment* : CEM II 32,5 provenant de la cimenterie d'Airvault (dpt. Deux-Sèvres).

*Addition minérale* : Fillers calcaires.

*Adjuvant* : Superplastifiant (CHRYSO OPTIMA 200).

Le béton **BAP2**, fourni par Vendée Matériaux, est composé de :

*Graviers* : classe granulaire 6,3/10 Gourraud (Bellevue, dpt. Vendée).

*Sable* : classe granulaire 0/4 SAREMER (dpt. Loire-Atlantique).

*Ciment* : CEM II 42,5 provenant de la cimenterie d'Airvault (dpt. Deux-Sèvres).

*Addition minérale* : Fillers calcaires.

*Adjuvant* : Superplastifiant (SPHRERP), Retardateur de prise (RP).

### II.2.1.4 Béton ordinaire 'BO'

Les matériaux entrant dans la composition du **BO** fourni par VB sont :

*Graviers* : classe granulaire 6,3/10 Gourraud (Bellevue, dpt. Vendée).

classe granulaire 10/14 Gourraud (Bellevue, dpt. Vendée).

classe granulaire 14/20 Gourraud (Bellevue, dpt. Vendée).

*Sable* : classe granulaire 0/4 GSM Saint Colomban (dpt. Loire-Atlantique).

*Ciment* : CEM II 42,5 provenant de la cimenterie d'Airvault (dpt ; Deux-Sèvres).

*Addition minérale* : Fillers calcaires.

*Adjuvant* : Retardateur de prise (RP).

## II.2.2 Formules étudiées

### II.2.2.1 Pâtes de ciment de Montalieu

Ces pâtes de ciment sont faites exclusivement de ciment de Montalieu et d'eau. Elles ont été fabriquées avec trois rapports E/C différents à savoir 0,33 – 0,42 et 0,5. Elles sont nommées respectivement selon leur E/C PCM33, PCM42 et PCM50.

### II.2.2.2 Mortiers

Le Tableau II.1 résume les formules des mortiers et des pâtes de ciment fabriqués avec le ciment d'Airvault.

Tableau II.1 Composition des mortiers étudiés

	$\frac{E}{C}$	$\frac{A}{C}$	$\frac{S_p}{C}$	$\frac{S}{C}$	Résistance en compression à 28 jours (MPa)
<b>A4-40</b>	0,4	0	0	2,85	60,1
<b>A4-50</b>	0,4	0	0	1,90	60,7
<b>A4-60</b>	0,4	0	0	1,27	68,4
<b>A4-80</b>	0,4	0	0	0,48	62,9
<b>A4-100</b>	0,4	0	0	0	57,4
<b>A6-40</b>	0,6	0	0	3,64	42,2
<b>A6-50</b>	0,6	0	0	2,43	44,3
<b>A6-60</b>	0,6	0	0	1,62	42,4
<b>A6-80</b>	0,6	0	0	0,61	43,6
<b>A6-100</b>	0,6	0	0	0	37,7
<b>B4-50</b>	0,4	0,5	0	2,44	76,5
<b>B4-60</b>	0,4	0,5	0	1,63	81,2
<b>B4-80</b>	0,4	0,5	0	0,61	73,3
<b>B4-100</b>	0,4	0,5	0	0	59,9
<b>B6-40</b>	0,6	0,5	0	4,46	54,4
<b>B6-50</b>	0,6	0,5	0	2,97	46,3
<b>B6-60</b>	0,6	0,5	0	1,98	56,1
<b>B6-80</b>	0,6	0,5	0	0,74	44,7
<b>B6-100</b>	0,6	0,5	0	0	38,8
<b>C6-40</b>	0,6	0,5	0,02	4,38	47,8
<b>C6-50</b>	0,6	0,5	0,02	2,92	49,9
<b>C6-60</b>	0,6	0,5	0,02	1,95	53,7
<b>C6-80</b>	0,6	0,5	0,02	0,73	50,1
<b>C6-100</b>	0,6	0,5	0,02	0	47,2

Les échantillons sont nommés comme suit :

$$XY-V_p$$

Où X prend la lettre « A » pour désigner les mortiers ordinaires, la lettre « B » pour désigner les mortiers avec addition minérale et superplastifiant, et la lettre « C » pour désigner les mortiers avec addition minérale et sans superplastifiant.

Y donne la valeur du rapport E/C, il prend la valeur « 4 » pour un rapport de 0,4 et la valeur « 6 » pour un rapport de 0,6.  $V_p$  désigne la proportion volumique de pâte (%) contenue dans l'échantillon et allant de 40 à 100.

Pour chaque formule nous avons fabriqué une éprouvette 10x10x40 cm destinée aux différents échantillonnages permettant d'effectuer les différents essais ; ainsi que trois éprouvettes 4x4x16 cm pour la mesure de la résistance En compression à 28 jours.

### II.2.2.3 Bétons

Pour les bétons que nous étudions, nous disposons de trois éprouvettes de 11 cm de diamètre et de 22 cm de hauteur. Pour le béton autoplaçant BAP1 fabriqué au LEPTIAB, deux éprouvettes supplémentaires nous ont servi à déterminer la résistance à la compression. Les deux autres bétons, BAP2 et BO nous ont été fournis par VM matériaux ainsi que leurs caractéristiques mécaniques. Les échantillons utilisés pour la suite des essais sont obtenus par sciage et carottage de ces éprouvettes 11x22 cm.

Le Tableau II.2 présente les compositions ainsi que les résistances mécaniques à 28 jours de nos bétons.

Tableau II.2 Compositions des bétons étudiés

	Ciment (kg/m <sup>3</sup> )	Addition (FC – CV) (kg/m <sup>3</sup> )	Eau (kg/m <sup>3</sup> )	Graviers (kg/m <sup>3</sup> )	Sable (kg/m <sup>3</sup> )	Adjuvants (kg/m <sup>3</sup> )		Résistance en compression (MPa)
						SP	RP	
BAP1	500	0	200	840	832	6	0	45,2
BAP2	330	118	190	800	950	3,86	0,42	37,6
BO	260	38	169	1109	870	0	1,1	31,6

## II.3 Méthodes de caractérisation

### II.3.1 Porosimétrie à l'eau

La mesure de la porosité accessible à l'eau est réalisée suivant la procédure de l'AFPC-AFREM [AFPC 97]. La porosité ouverte est considérée comme un paramètre essentiel vis-à-vis de la durabilité des bétons. La porosité accessible à l'eau est obtenue par la relation

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{total}}} \times 100 \quad [\%] \quad \text{II.1}$$

Où :  $M_{\text{eau}}$  : masse de l'eau dans l'échantillon saturé, obtenue après séchage de celui-ci (kg).

$\rho_{\text{eau}}$  : masse volumique de l'eau (kg/m<sup>3</sup>).

$V_{\text{total}}$ : volume total de l'échantillon ( $\text{m}^3$ ), obtenu par mesure géométrique ou pesée hydrostatique.

Les différents échantillons utilisés pour cet essai sont obtenus par carottage et sciage des éprouvettes. Dans le cas des pâtes et des mortiers, les échantillons sont découpés en forme de disques dont le diamètre moyen est de 64,2 mm et l'épaisseur moyenne est comprise entre 10,7 mm et 16,4 mm. Pour les bétons, des échantillons de diamètre moyen de 110 mm et d'épaisseur moyenne de 12,5 mm ont été utilisés pour la mesure après conservation dans l'eau pendant près de 7 mois après leur confection. Ces échantillons ont été conservés pendant 12 mois dans une ambiance à au moins 95 % d'humidité relative et  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . À l'issue de cette conservation, l'essai est effectué sur trois échantillons pour chaque matériau. Le protocole détaillé de l'essai est présenté en annexe B. Pour obtenir la masse sèche des échantillons, nous avons choisi de les sécher à une température de  $80^\circ\text{C}$ . Après environ 3 semaines de séchage, la masse sèche des échantillons est obtenue lorsque la perte de masse relative en 24 heures ne dépasse pas 0,05 %.

### II.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure constitue l'un des principaux outils d'investigation de la structure aux différentes échelles (micro, méso, et macro) de la pâte de ciment, mortiers et bétons, ainsi que les granulats les constituant. Cette technique simple et rapide permet d'accéder à la porosité totale de l'échantillon étudié ainsi qu'à la distribution de la taille d'accès aux pores.

Au LEPTIAB, les mesures ont été réalisées avec un porosimètre de marque *Micromeritics* de type *AutoPore III9420*, couvrant une gamme de pores allant de  $0,003 \mu\text{m}$  à  $360 \mu\text{m}$ , et pouvant aller jusqu'à une pression supérieure à 400 MPa.

Les échantillons utilisés dans notre étude sont de forme cubique d'environ 15 mm de côté, après sciage. Ces échantillons sont séchés avant l'essai à une température de  $80^\circ$  jusqu'à stabilisation de la masse. Pendant l'essai, les échantillons sont injectés de mercure par paliers de pression.

### II.3.3 Analyse thermogravimétrique ATG

La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, ainsi que pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température. Dans notre cas, cette technique est utilisée pour la détermination de la quantité des produits d'hydratation, et nous permet d'obtenir un degré d'hydratation de nos matériaux.

L'appareil utilisé au LEPTIAB est de marque *SETARAM* de type *SETSYS Evolution 16/18*. Il se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon,

d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données (Figure II.1).

La microbalance est entourée d'une atmosphère inerte, dans notre cas constituée d'argon. Ce gaz constitue un couvercle empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement à circulation d'eau.

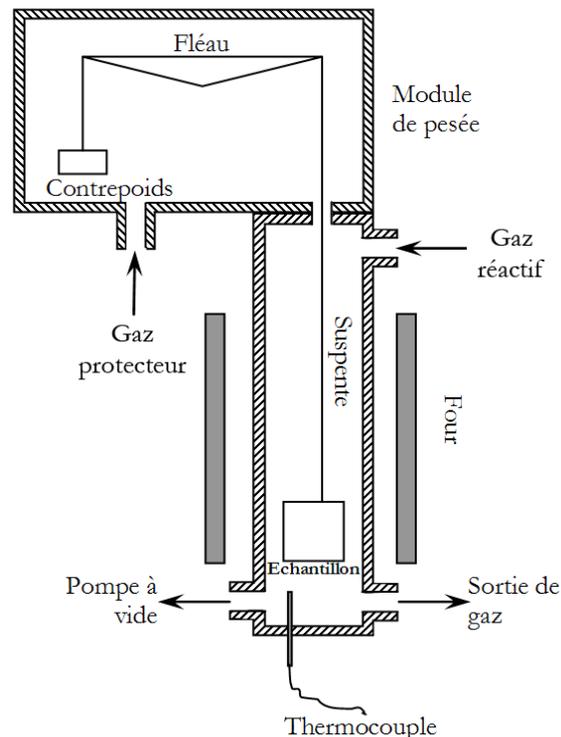


Figure II.1 Représentation schématique d'un appareil d'ATG (type Setaram-SETSIS Evolution 16/18)

Lors de l'essai, la température est augmentée de l'ambiante à une température de 1200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min qui reste constante tout au long de l'essai. À l'issue de l'essai, nous obtenons une courbe donnant l'évolution de la masse en fonction de la température de l'échantillon comme le montre la Figure II.2

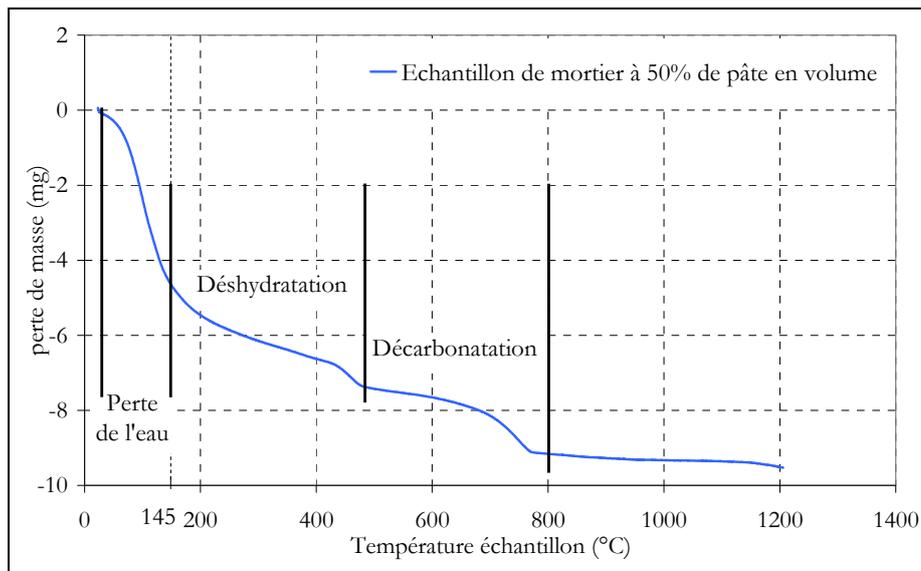


Figure II.2. Évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une ATG

La Figure II.2 se divise en trois parties principales. La première traduit le départ de l'eau évaporable du matériau. La deuxième partie de la figure est relative à la déshydratation et correspond au départ de l'eau liée aux hydrates, principalement celle liée à la portlandite. La différenciation entre ces deux parties est difficile. C'est la raison pour laquelle il faut définir au préalable une température frontière entre le départ de l'eau évaporable et celui de l'eau liée aux hydrates. Dans leurs travaux, Mounanga [MOU 03] et Loukili [LOU 96] ont fixé cette température à 145°C, température déjà préconisée par Taylor [TAY 90]. Omikrine [OMI 06] prend cette température égale à 150°C. Nous décidons alors de fixer cette température à 145°C. La phase de déshydratation se produit entre une température de 145°C et 600°C. La troisième et dernière phase correspond à la décarbonatation, et consiste en la décomposition de la calcite contenue dans le matériau.

Le degré d'hydratation est obtenu dans notre cas en calculant le rapport de la masse de l'eau liée à un instant « t » par la masse de l'eau nécessaire à une hydratation complète du ciment généralement obtenue par la formule de Bogue. Le degré d'hydratation ainsi défini est donné par la relation (II.2) suivante [MOU 03] :

$$\alpha(t) = \frac{m_{el}(t)}{W_{el}(\infty) \cdot m_c} \times 100 \quad \text{II.2}$$

où :  $W_{el}(\infty)$  est la proportion massique d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment [%] ;

Cette quantité d'eau est estimée suivant la composition du ciment par la formule de Bogue. Les détails de sa détermination sont donnés en annexe C.

$m_{el}$  est la masse de l'eau liée au ciment à l'instant t donnée comme suit :

$$m_{el}(t) = |\Delta m_{145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t)| - |\Delta m_{600^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C}}(t)| + m_{d,145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t) - m_c \cdot P_F \quad [\text{kg}] ;$$

$\Delta m_{145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t)$  est la perte de masse de l'échantillon entre 145°C et 1100°C [kg] ;

$\Delta m_{600^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C}}(t)$  est la perte de masse de l'échantillon entre 600°C et 800°C [kg] ;

$m_{d,145^{\circ}\text{C} \rightarrow 1100^{\circ}\text{C}}(t)$  est la dérive de l'appareil entre 145°C et 1100°C [kg] ;

La masse de ciment anhydre introduite dans l'échantillon notée  $m_c$  est évaluée par la relation (II.3) à partir des paramètres entrant dans la composition du matériau

$$m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{A}{C} + \frac{S}{C} + \frac{S_p}{C} + \frac{E}{C}\right) \cdot (1 + P_F)} \quad [\text{kg}] \quad \text{II.3}$$

$m_{\text{échantillon}}$  est la masse initiale de l'échantillon [kg] ;

$\frac{E}{C}$  est le rapport massique eau/ciment du matériau [%] ;

$\frac{A}{C}$  est le rapport massique addition/ciment du matériau [%] ;

$\frac{S}{C}$  est le rapport massique sable/ciment du matériau [%] ;

$\frac{S_p}{C}$  est le rapport massique superplastifiant/ciment du matériau [%] ;

$P_F$  est la perte au feu du ciment anhydre [%] ;

Pour le calcul de la masse de ciment anhydre, nous considérons une masse d'échantillon contenant les proportions initialement introduite des différents constituants.

Les matériaux sur lesquels sont effectuées les mesures sont conservés dans une ambiance à  $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$  et à plus de 95% d'humidité relative pendant 12 mois. De ces matériaux nous prélevons des échantillons assez grands pour être représentatifs (disque d'environ 65 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur pour les pâtes de ciment et les mortiers). Ces échantillons sont ensuite broyés très finement de façon à obtenir une poudre homogène. Les matériaux broyés sont ensuite conservés dans des boîtes étanches et l'essai est fait au plus tard 24 heures après broyage.

### II.3.4 Isothermes de désorption

La procédure décrite ici a pour objectif la détermination des isothermes de désorption de la vapeur d'eau pour les différentes pâtes de ciment présentées dans le paragraphe II.2.1.1.

La méthode consiste à placer des fragments de chaque pâte, disposés dans une coupelle, dans une enceinte hermétiquement fermée placée à une température extérieure de 20°C. L'ambiance à l'intérieur de l'enceinte (humidité relative) est assurée par l'utilisation de solutions salines et de gel de silice (Tableau II.3).

Tableau II.3. Les différentes ambiances utilisées

Humidité relative	Sels utilisés
65 %	Nitrates d'Ammonium
53,5 %	Nitrates de Magnésium
33 %	Chlorures de Magnésium
12 %	Chlorures de Lithium
3 %	Gel de silice

L'essai de désorption pratiqué consiste à rechercher le point d'équilibre massique de l'échantillon initialement saturé (HR=100 %) placé dans une ambiance donnée par le Tableau II.3. La stabilisation de la masse est vérifiée lorsque la perte de masse relative sous 24 heures est inférieure à 0,05%.

Les différents points d'équilibre sont mesurés en parallèle pour les différentes humidités relatives. Cela nous permet en connaissant la perte de masse à l'équilibre de calculer la teneur en eau de l'échantillon à l'équilibre  $w(HR)$  donnée par l'expression (II.4).

$$w(HR) = \frac{m_{100} - m_{HR}}{m_{sec}} \times 100 \quad [\%] \quad \text{II.4}$$

Où  $m_{100}$  est la masse de l'échantillon saturé et  $m_{HR}$  est la masse obtenue à l'équilibre dans une ambiance à une humidité relative HR.  $m_{sec}$  est la masse de l'échantillon obtenue après séchage à 80°C.

Les degrés de saturation  $S_r(HR)$  des échantillons pour les différentes humidités relatives sont calculés comme suit :

$$S_r(HR) = \frac{m_{100} - m_{HR}}{m_{100} - m_{sec}} \times 100 \quad [\%] \quad \text{II.5}$$

Les courbes d'isotherme de désorption sont obtenues en représentant l'évolution des teneurs en eau  $w(HR)$  ou des degrés de saturation  $S_r(HR)$  en fonction de l'humidité relative (HR) qui leur correspond.

### II.3.5 Mesure de la perméabilité au gaz

Un échantillon cylindrique est soumis à un gradient de pression (figure II.5), imposé en amont par une pression haute  $P_H$  (entre 150 et 400 kPa) et en aval par une pression basse  $P_B$  initialement de l'ordre de 8,5 kPa. L'essai consiste à mesurer la variation de la pression basse consécutive au flux de gaz généré par le gradient de pression, jusqu'à ce que la pression basse atteigne une valeur limite de 35 kPa. Sur cette plage de pression basse [8,5 – 35 kPa], la différence de pression entre l'amont et l'aval reste suffisamment grande pour que la variation de pression basse soit constante dans le temps (régime quasi permanent). La variation de pression basse permet de calculer un débit de gaz, puis d'en déduire la perméabilité apparente de l'échantillon.

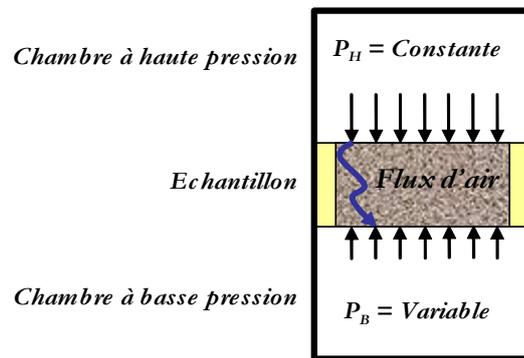


Figure II.3. Schéma de principe de la méthode de mesure de la perméabilité au gaz.

La perméabilité apparente au gaz mesurée découle de l'utilisation de la loi de Darcy donnée par l'expression (II.6) en négligeant le terme gravitaire [COU 96] :

$$v = \frac{K_A}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad \text{II.6}$$

- où :
- $K_A$  : perméabilité apparente ( $m^2$ )
  - $\mu$  : viscosité dynamique du gaz (Pa.s)
  - $v$  : vitesse d'écoulement du gaz à travers le matériau (m/s)
  - $L$  : épaisseur de l'échantillon (m)
  - $\Delta P$  : pression exercée sur l'échantillon (Pa)

En supposant que le gaz utilisé est parfait, la loi de Darcy s'écrit comme suit :

$$Q_m = -\frac{K_A}{\mu} \frac{M}{RT} P \frac{\partial P}{\partial x} S \quad [\text{kg/s}] \quad \text{II.7}$$

Où  $Q_m$  est le débit massique traversant l'échantillon,  $S$  est la section de passage du gaz,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $M$  la masse molaire du gaz. Le bilan massique dans la chambre basse peut aussi s'écrire :

$$V_B \frac{dP_B}{dt} = \frac{RT}{M} Q_m \quad \text{II.8}$$

où :  $V_B$  est le volume de la chambre basse, et  $P_B$  la pression basse à l'aval de l'échantillon.

Au début de l'expérience, la pression dans la chambre basse évolue linéairement en fonction du temps, ce qui signifie que le débit massique est constant pendant cette phase. Ce phénomène est dû au rapport élevé entre les deux pressions haute et basse. À partir de l'expression (II.7) nous obtenons :

$$[P_H^2 - P_B^2] = \frac{2\mu RT Q_m L}{MK_A S} \quad \text{II.9}$$

Par combinaison des expressions (II.8) et (II.9), nous obtenons une perméabilité apparente du matériau qui est donnée par l'expression (II.10) [COU 96] :

$$K_A = \frac{2\eta L}{[P_H^2 - P_B^2] S} V_B \frac{dP_B}{dt} \quad [\text{m}^2] \quad \text{II.10}$$

### II.3.5.1 Échantillons testés

Les échantillons ont un diamètre moyen de 64,2 mm et une épaisseur d'environ 50 mm. Ils sont obtenus par carottage et sciage de nos matériaux puis ils sont séchés à l'air ambiant avant la pose d'une résine qui sert à assurer leur étanchéité latérale permettant à l'air de s'écouler dans une seule direction. Le diamètre final obtenu après la pose de la résine est de 90 mm (Figure II.4). La résine utilisée est de type AXSON – F16 à prise très rapide (5 à 10 min). Elle adhère très bien aux matériaux cimentaires et possède une température de transition vitreuse égale à 100°C.



Figure II.4. Échantillon pour la mesure de la perméabilité au gaz

### II.3.5.2 Conduite de l'essai

Après séchage entier de l'échantillon, celui-ci est placé dans le perméamètre. Une étanchéité est assurée entre les deux chambres de pression par l'utilisation de joints en caoutchouc avec une graisse à vide.

Première phase de l'essai : Imposition du gradient de pression

Dans la chambre à haute pression, la pression  $P_H$  est augmentée par injection d'air, en même temps, un venturi relié à la chambre basse pression permet de faire baisser la pression à une valeur  $P_B$  de l'ordre de 8,5 kPa environ. Le perméamètre est relié à un PC qui nous permet d'imposer les différents paliers de pressions hautes (entre 150 et 400 kPa). Les pressions appliquées en chambre haute et chambre basse doivent être stabilisées avant de commencer la mesure. La stabilisation des pressions est contrôlée par application d'un critère de stabilisation en (Pa/s). Si l'équilibre des pressions n'est pas atteint au préalable, nous risquons alors d'obtenir une variation non linéaire de la pression basse. Les valeurs suggérées par Jomaa [COU 96] pour ce critère de stabilité peuvent aller de 0,1 Pa/s à 1 Pa/s. Cette phase constitue la première partie de l'essai qui dure jusqu'à l'obtention de l'équilibre des pressions ou au plus 200 secondes.

Deuxième phase : mesure de la variation de la pression basse pour une pression haute maintenue constante

Dans cette phase, la mesure commence alors que la pression haute est maintenue constante et l'aspiration d'air en chambre basse est arrêtée. Un écoulement d'air se produit sous l'effet du gradient de pression imposé conduisant à une augmentation de la pression en chambre basse. L'évolution de la pression basse en fonction du temps est mesurée. Cette phase de l'essai se poursuit jusqu'à ce que la pression basse atteigne 35 kPa et s'arrête au plus tard 80 secondes après le début de la mesure. Cette valeur de 35 kPa est choisie afin d'obtenir un gradient de pression assez grand permettant d'avoir une variation linéaire de la pression basse en fonction du temps. La Figure II.5 donne l'évolution des pressions mesurées dans les deux chambres pendant la deuxième phase de l'essai.

Une fois la mesure finie, la pression en chambre haute peut être incrémentée et l'essai peut être recommencé. Cela nous permet d'obtenir différentes valeurs de perméabilité apparentes pour différentes pressions moyennes en utilisant l'expression (II.10).

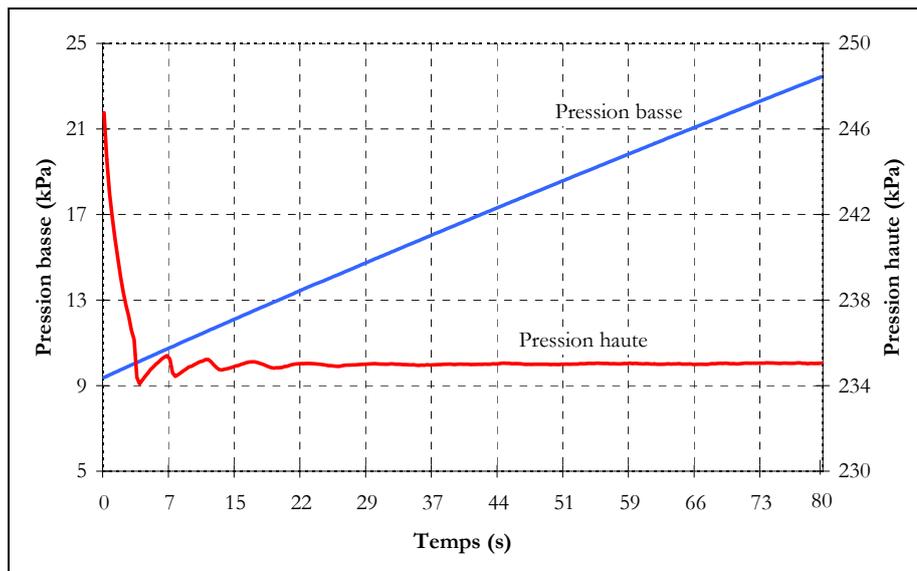


Figure II.5. Évolution des pressions dans les deux chambres pendant la mesure

→ Calcul de la perméabilité intrinsèque :

Plusieurs paliers de pression haute doivent être utilisés pour la détermination des différentes perméabilités apparentes  $K_A$ . Nous avons choisi comme valeurs pour ces paliers : 150 ; 175 ; 200 ; 225 ; 250 KPa. Un exemple de perméabilités apparentes obtenues pour ces pressions hautes est donné par la Figure II.6.

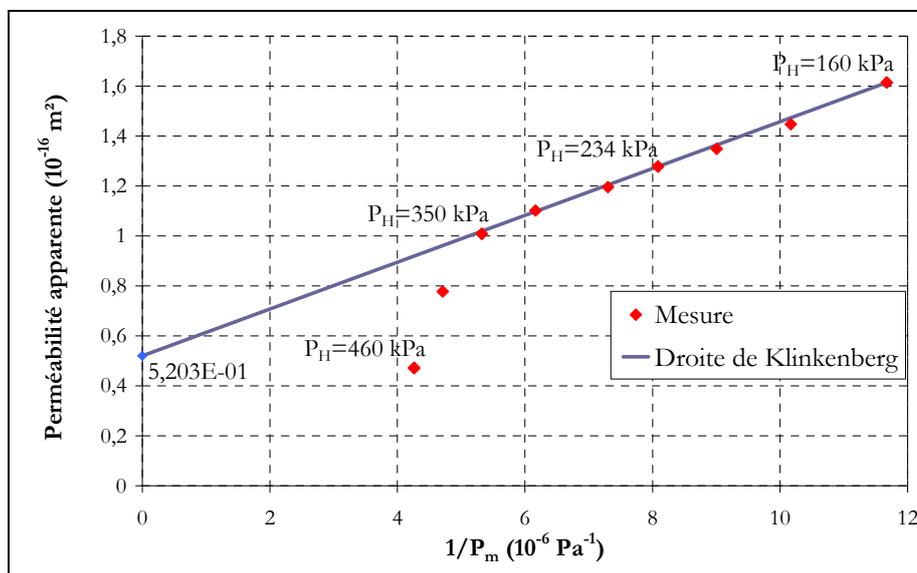


Figure II.6. Évolution de la perméabilité apparente en fonction de la pression moyenne

La perméabilité intrinsèque est obtenue par une régression linéaire suivant l'approche de Klinkenberg donnée au Chapitre I par l'expression (I.37). Graphiquement, cette valeur correspond à la valeur à l'origine de la droite de Klinkenberg.

### II.3.5.3 Analyse critique de l'essai de perméabilité et conclusion

- La mesure telle que présentée ci-dessus est rapide. En seulement quelques minutes, elle donne accès à une valeur de la perméabilité intrinsèque. Les résultats obtenus se répètent bien si l'on teste plusieurs fois un même échantillon. En testant plusieurs échantillons de même type, l'écart entre les différents résultats est au plus de l'ordre de 20 à 30 %.
- Gamme de perméabilités de l'appareil/méthode [ $10^{-14}$  à  $10^{-21}$  m<sup>2</sup>] : Pour des matériaux très perméables, la variation de pression basse est très rapide et la phase de mesure ne dure que quelques secondes seulement (2 à 3 secondes). C'est le cas d'échantillons de pierres calcaires que nous avons testé et qui ont donné des perméabilités intrinsèques de l'ordre de  $10^{-14}$  m<sup>2</sup>. L'appareil ne peut donc mesurer des valeurs supérieures à celle-ci. Jomaa a validé cette méthode pour des valeurs de perméabilité comprise entre  $10^{-14}$  m<sup>2</sup> et  $10^{-18}$  m<sup>2</sup>. Nous avons testé un échantillon d'aluminium possédant les dimensions requises par l'essai et nous avons obtenue une perméabilité intrinsèque de l'ordre de  $10^{-22}$  m<sup>2</sup>, cet échantillon est sensé donner une valeur nulle. Cela veut dire qu'arrivé à cette gamme de valeurs, le perméamètre présente des fuites que l'on peut situer essentiellement au niveau de l'étanchéité par joints.
- Utilisation d'air : L'utilisation de l'air comprimé comme gaz pour la mesure de perméabilité est plus ou moins contraignant, car provenant d'un circuit d'air comprimé, nous ignorons ses propriétés (densité, viscosité, teneur en eau et en particules, etc.).
- Séchage des échantillons à cause du « vide » en chambre basse ? En plus de la nature du gaz utilisé, la pression que l'on atteint en chambre basse étant proche de celle du vide, la facette de l'échantillon qui s'y trouve exposée est sujette à un séchage, ce qui rajoute une contrainte supplémentaire pour les mesures de perméabilité à teneur en eau fixée de l'échantillon. Cela dit des mesures de masse ont été faites avant et après l'essai de mesure de perméabilité sur des échantillons considérés secs, la perte de masse obtenue est inférieure à 0,1%.
- Choix de la pression basse : le fait de travailler en instationnaire peut aussi être un inconvénient pour l'application de Klinkenberg qui nous donne  $K_A$  en fonction de  $(1/P_m)$ . Car  $P_m$  est calculée en fonction de la pression basse  $P_B$  qui varie en fonction du temps. Un problème se pose sur le choix de la valeur de  $P_B$  à prendre. Pour démontrer que le résultat obtenu dépend très peu du choix de la valeur de la pression basse adoptée, nous avons effectué un calcul d'erreur relative que peut occasionner le choix de  $P_B$  sur la perméabilité à partir de l'équation (II.9) par exemple. Dans le calcul de la pression moyenne, l'erreur absolue qui peut être due à  $P_B$  est au maximum égale à  $(P_{Bmax}/2)$ , où  $P_{Bmax}$  est la valeur maximale obtenue pour la pression  $P_B$ . Dans le cas le plus défavorable, nous avons choisi la plus petite valeur utilisée pour  $P_H$  qui nous donne le plus petit gradient de pression et qui maximise l'effet du choix de  $P_B$ . Dans ce cas, la contribution du choix de la pression basse sur l'erreur relative effectuée sur le calcul de  $K_A$  est au maximum égale à 0,15 %. Ce qui prouve que la perméabilité obtenue dépend très peu du choix de la pression basse.

→ Problème de « turbulence » pour les fortes pressions : La Figure II.6 nous montre que pour des pressions hautes  $P_H$  très élevées, dans notre cas à partir de 350 kPa, la perméabilité apparente ne colle plus à la droite de Klinkenberg car l'hypothèse d'écoulement laminaire n'est certainement plus vérifiée. Pour les pressions hautes utilisées, les vitesses d'écoulement du gaz peuvent être calculées à partir de la relation (II.11) déduite à partir de l'expression (I.40).

$$v = \frac{K_A}{2\mu L} \frac{P_H^2 - P_B^2}{P_B} \quad [\text{m/s}] \quad \text{II.11}$$

Le nombre de Reynolds correspondant à chaque vitesse d'écoulement est donné par la relation (II.12) suivante

$$\mathcal{R}_e = \frac{4\varepsilon_p \rho v}{A\mu} = \frac{d_h \rho v}{\mu} \quad \text{II.12}$$

Cette expression nous donne le Reynolds pour un écoulement dans une succession de conduite de diamètre hydraulique  $d_h$ . Dans ce cas le Reynolds peut aussi s'exprimer en fonction de la porosité  $\varepsilon_p$  et de la surface spécifique  $A$ . La viscosité de l'air  $\mu$  est prise égale à  $1,87 \times 10^{-5}$  (Pa.s) et la densité de l'air  $\rho$  est égale à  $1,29$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ). Dans les milieux poreux, la transition de l'écoulement visqueux en écoulement turbulent se fait dès que  $\text{Re}=1$  d'après Picandet [PIC 01].

→ Préconditionnement des échantillons : Les échantillons une fois préparés, sont remis dans l'ambiance à plus de 95 % d'humidité relative avant d'être séchés, et l'évolution de leur masse suivie jusqu'à stabilisation en prenant comme critère, une perte de masse relative à 24 heures inférieure à 0,05 %. Le mode de séchage adopté s'est fait en deux étapes :

→ Une première étape consiste à faire sécher les échantillons à 45°C jusqu'à obtention d'une masse stable, cette étape consiste à débarrasser les échantillons d'un maximum d'eau sans altérer leur microstructure.

→ Une seconde étape consistant à faire sécher encore plus le matériau en l'exposant à une température de 80°C.

La seconde étape est nécessaire car une température de 45°C ne permet pas un séchage complet de l'échantillon. Le séchage à 80°C pouvant altérer l'échantillon, la première étape sert à réduire le temps d'exposition des échantillons à cette température.

## Chapitre III

# Étude expérimentale

---

### III.1 Introduction

Le but de la présente campagne expérimentale est d'étudier les effets de la composition des matériaux cimentaires sur leur microstructure, ainsi que sur leur durabilité à travers des indicateurs de durabilité, la porosité accessible à l'eau, la distribution de la taille de pores et la perméabilité aux gaz. Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus pour les matériaux étudiés. Nous étudions plus particulièrement la perméabilité au gaz ainsi que les effets que peuvent avoir les différents paramètres de formulation sur cette perméabilité. Nous effectuons aussi une étude paramétrique sur des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons dont les différentes compositions sont listées en Chapitre II.

### III.2 Porosité totale des pâtes de ciment et des mortiers

Nous présentons ici les porosités totales obtenues par porosimétrie à l'eau et au mercure pour les pâtes de ciment et mortiers à 14 mois d'âge environ. Les porosités à l'eau ont été réalisées sur trois échantillons par matériau. Les porosités au mercure quant à elles ont été faites sur un seul échantillon par matériau.

La Figure III.1 présente l'évolution de la porosité des différentes pâtes étudiées en fonction de leur composition.

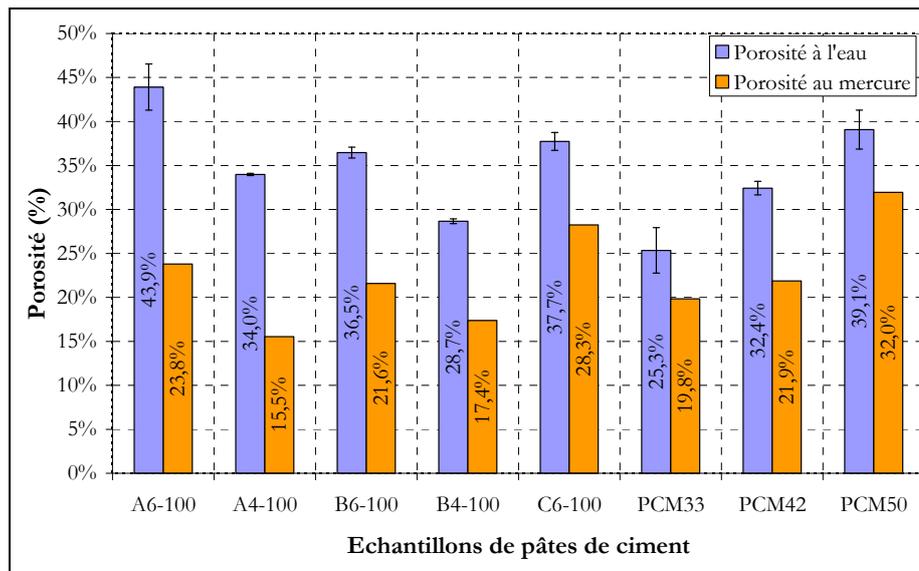


Figure III.1. Porosité totale des échantillons de pâte de ciment

Les porosités obtenues par porosimétrie à l'eau sont plus élevées que celles obtenues par porosimétrie au mercure. Cette dernière technique détecte une gamme de porosité restreinte et ne permet pas d'accéder aux pores dont les diamètres sont inférieurs à 3 nm.

Nous remarquons que pour un même type de liant (A ou B), la porosité varie dans le même sens que le rapport E/C. Ce résultat se retrouve aussi bien pour les mesures de porosité à l'eau que pour la porosité au mercure. Cela est dû principalement à l'espace séparant les grains de ciment à l'état frais. En effet, le rapport E/C donne l'espace initial entourant les grains, et dans lequel se développent les hydrates. Donc, plus le rapport E/C est élevé, plus la porosité initiale, à combler par les hydrates, est élevée [ATA 09].

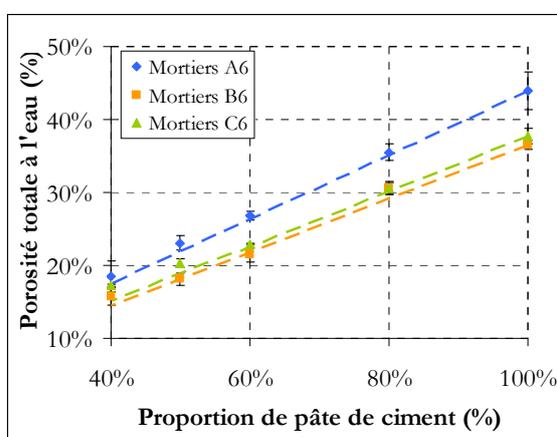
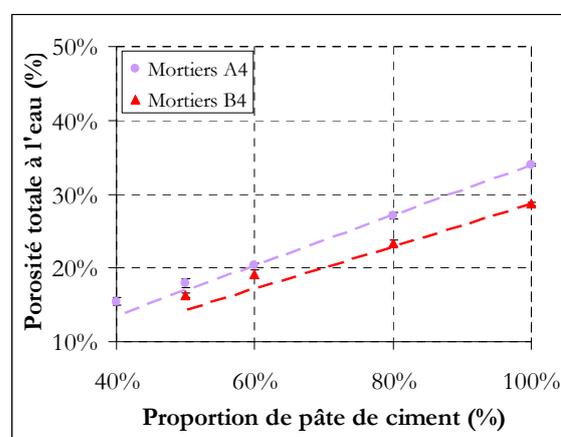
En comparant cette fois la composition B6-100 contenant du superplastifiant à la composition C6-100 qui n'en contient pas, nous remarquons que la présence de superplastifiant réduit quelque peu la porosité. En effet, le superplastifiant permettant de mieux défloculer les grains de ciment, donne à priori une meilleure hydratation, donc une structure d'hydrates plus dense et une plus petite porosité [SAK 06].

En comparant les compositions A6-100 et C6-100 entre elles, nous constatons que l'ajout de filler calcaire réduit la porosité. En effet, la porosité initiale de ces compositions est plus faible car la proportion volumique de solide est initialement plus importante à cause de l'ajout du filler calcaire. Pour analyser l'effet de ce filler, nous avons calculé les proportions volumiques de chaque élément composant la pâte. La proportion volumique de pâte de ciment ordinaire (eau+ciment) est notée «  $V_{PO}$  ». En multipliant cette proportion «  $V_{PO}$  » par la porosité mesurée pour les pâtes ordinaires (A6-100 ; A4-100) notée «  $\epsilon_A$  », nous trouvons une porosité très proche de celle mesurée pour les pâtes contenant de l'addition (Tableau III.1). Cette constatation nous permet d'avancer que le filler calcaire contenu dans les pâtes B et C étudiées est un élément inerte vis-à-vis de la porosité totale du matériau.

Tableau III.1. Porosités (à l'eau) revenant à la pâte ordinaire contenue dans les différentes pâtes

Échantillon	$V_{PO}$ (%)	Porosité mesurée (%)	Porosité calculée $\epsilon_A \cdot V_{PO}$ (%)
A6-100	100	$43,9 \pm 2,6$	---
B6-100	82,7	$36,5 \pm 0,6$	$36,3 \pm 2,2$
C6-100	83,3	$37,7 \pm 1$	$36,6 \pm 2,2$
A4-100	100	$34 \pm 0,1$	---
B4-100	80,3	$28,7 \pm 0,3$	$27,3 \pm 0,1$

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la porosité à l'eau des différents mortiers en fonction de leur proportion de pâte. Le résultat est représenté sur la Figure III.2 et la Figure III.3.

Figure III.2. Porosité totale accessible à l'eau des mortiers à  $E/C=0,6$ Figure III.3. Porosité totale accessible à l'eau des mortiers à  $E/C=0,4$ 

Sur ces graphes sont présentés les différents points de mesure, ainsi qu'une droite en trait discontinu correspondant à une porosité calculée par effet de dilution donné par la relation (III.1).

$$\epsilon_{V_p} = V_p \cdot \epsilon_{100\%} \quad \text{III.1}$$

où  $\epsilon_{V_p}$  est la porosité calculée pour le mortier contenant une proportion volumique de pâte  $V_p$ , et  $\epsilon_{100\%}$  est la porosité mesurée pour la pâte de ciment du mortier.

Pour un même type de mortier, la porosité évolue proportionnellement à la quantité de pâte que contient le matériau. Comme la pâte de ciment constitue la partie poreuse du matériau, il est logique que plus ce dernier en contient, plus sa porosité est élevée.

Les trois types de mortiers étudiés (A, B et C) diffèrent les uns des autres par la composition de leur pâte de ciment. De ce fait, nous retrouvons les mêmes tendances que pour les

échantillons de pâte de ciment. La porosité d'un mortier est d'autant plus élevée que le rapport  $E/C$  est grand. Les mortiers contenant le filler calcaire (B et C) ont également une porosité plus faible que les mortiers sans addition (A). Nous retrouvons aussi l'effet du superplastifiant dont la présence réduit un peu la porosité. La composition de la pâte de ciment du mortier conditionne donc en grande partie l'évolution de la porosité du mortier. Nous retrouvons d'ailleurs assez bien la porosité mesurée en calculant une porosité par le produit de la porosité de la pâte du mortier «  $\epsilon_{100\%}$  » et sa proportion volumique «  $V_p$  » dans le mortier (relation III.1).

Pour les faibles volumes de pâte (inférieurs à 50%), les points s'écartent néanmoins de la droite correspondant à la porosité calculée. Cet excès de porosité peut s'expliquer par une compacité initiale plus faible de ces mortiers. Lorsque la proportion de pâte diminue, le compactage des mortiers est plus difficile. Nous remarquons d'ailleurs que la différence entre porosité calculée et porosité mesurée est la plus grande dans le cas des mortiers les moins fluides (mortier C6 sans superplastifiant, et mortier B4 contenant peu d'eau).

De même que pour les pâtes de ciment, nous avons calculé la porosité revenant à la proportion volumique «  $V_{PO}$  » de pâte ordinaire dans le mortier en fonction de la porosité «  $\epsilon_A$  » mesurée pour les pâtes ordinaires (A6-100 et A4-100). Les valeurs sont données dans le Tableau III.2. Sur la Figure III.4 et la Figure III.5 sont représentées, d'une part, les points de mesure des porosités des mortiers en fonction de leurs proportions en pâte ordinaire, et d'autre part, en lignes discontinues les porosités calculées à partir des porosités des pâtes ordinaires et de sa proportion dans les mortiers. Ces figures montrent que les porosités calculées sont très proches de celles mesurées. Cela nous amène à la même déduction faite pour les pâtes, c'est-à-dire que le filler calcaire ainsi que le sable ajouté sont inertes vis-à-vis de la porosité totale. La porosité du mortier revient essentiellement à celle de la pâte ordinaire qu'il contient.

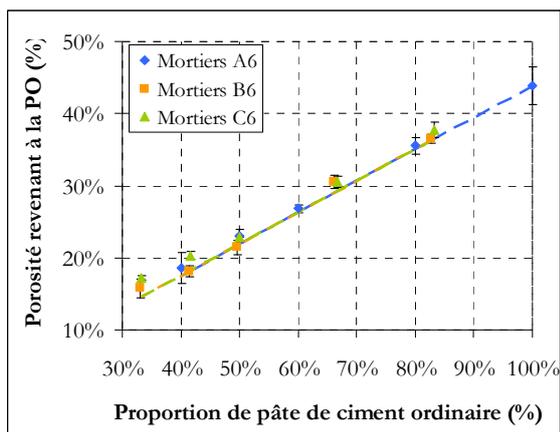


Figure III.4. Porosité à l'eau des mortiers relative à la proportion de pâte ordinaire  $E/C=0,6$

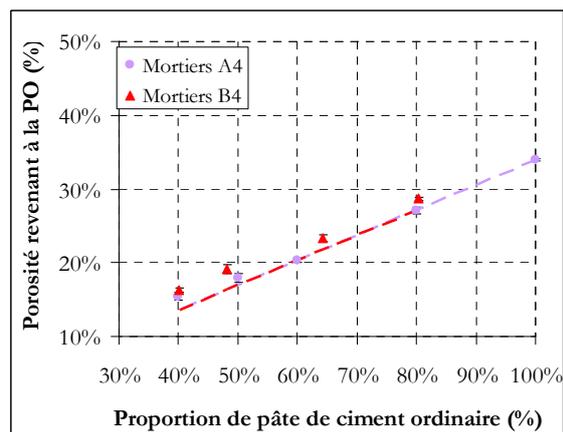


Figure III.5. Porosité à l'eau des mortiers relative à la proportion de pâte ordinaire  $E/C=0,4$

Tableau III.2. Porosités revenant à la pâte ordinaire contenue dans les différents mortiers

$\epsilon_A$ (%)	Échantillon	$V_{PO}$ (%)	Porosité à l'eau mesurée (%)	Porosité calculée $\epsilon_A \cdot V_{PO}$ (%)	
43,9 ± 2,6	A6-80	80	35,5 ± 1,2	35,1 ± 2,1	
	A6-60	60	26,8 ± 0,6	26,4 ± 1,6	
	A6-50	50	23,1 ± 1	22 ± 1,3	
	A6-40	40	18,5 ± 2,2	17,6 ± 1,1	
	B6-100	82,7	36,5 ± 0,6	36,3 ± 2,2	
	B6-80	66,2	30,6 ± 0,9	29,1 ± 1,7	
	B6-60	49,6	21,5 ± 1	21,8 ± 1,3	
	B6-50	41,4	18,1 ± 0,8	18,2 ± 1,1	
	B6-40	33,1	18,8 ± 1,3	14,5 ± 0,9	
	C6-100	83,3	37,7 ± 1	36,6 ± 2,2	
	C6-80	66,6	30,6 ± 0,8	29,3 ± 1,7	
	C6-60	50	22,9 ± 0,1	22 ± 1,3	
	C6-50	41,7	20,3 ± 0,6	18,3 ± 1,1	
	C6-40	33,3	17,2 ± 0,3	14,6 ± 0,9	
	34 ± 0,1	A4-80	80	27,1 ± 0,5	27,2 ± 0,1
		A4-60	60	20,3 ± 0,3	20,4 ± 0,1
A4-50		50	18 ± 0,6	17 ± 0,1	
A4-40		40	15,4 ± 0,5	13,6 ± 0,1	
B4-100		80,3	28,7 ± 0,3	27,3 ± 0,1	
B4-80		64,2	23,4 ± 0,4	21,8 ± 0,1	
B4-60		48,2	19,1 ± 0,6	16,4 ± 0,1	
B4-50		40,2	16,3 ± 0,3	13,6 ± 0,1	

Nous remarquons ici aussi que pour les mortiers à faible volume de pâte (40 et 50 %), la porosité mesurée est plus importante que celle calculée. C'est la conséquence d'un défaut de compactage du mortier frais qui est dû à la faible quantité d'eau que contiennent ces matériaux. Cela favorise les prises d'air, augmentant ainsi la porosité.

#### ♦ Bilan

La porosité d'un mortier dépend essentiellement de la composition de sa pâte ordinaire (eau + Ciment), c'est-à-dire de son rapport E/C et de la présence ou non de superplastifiant.

Comme le sable, l'addition minérale étudiée ici (filler calcaire) apparaît inerte vis-à-vis de la porosité.

Il est donc possible d'estimer la porosité à l'eau d'un mortier à partir de la porosité de sa pâte ordinaire et de sa proportion volumique. La précision d'une telle estimation diminue avec la proportion de pâte quand le manque de celle-ci rend le compactage délicat. Pour les faibles proportions de pâte, l'erreur commise est une majoration d'environ 15 % de la porosité. Une

estimation de l'excès de porosité pourrait être calculée à partir de modèles d'empilement granulaire, comme celui développé par Sedran et DeLarrard [SED 94].

Nous avons considéré ici que nos matériaux avaient le même degré d'hydratation. Nous avons cherché dans la suite à vérifier cette hypothèse.

### III.3 Maturité des pâtes de ciment et mortiers

Les données présentées ici sont les résultats des essais d'analyse thermogravimétrique effectués sur des échantillons prélevés sur nos matériaux à un âge compris entre 10 et 14 mois. Les degrés d'hydratation sont calculés par application de l'équation (II.2) (Chapitre II, §.II.3.3).

#### III.3.1 Résultats bruts

La Figure III.6 montre l'évolution du degré d'hydratation des compositions à 100% de pâte de ciment en fonction de la composition de la pâte. Ces résultats représentent les moyennes et les écarts types qui sont fournis sur trois essais par matériau.

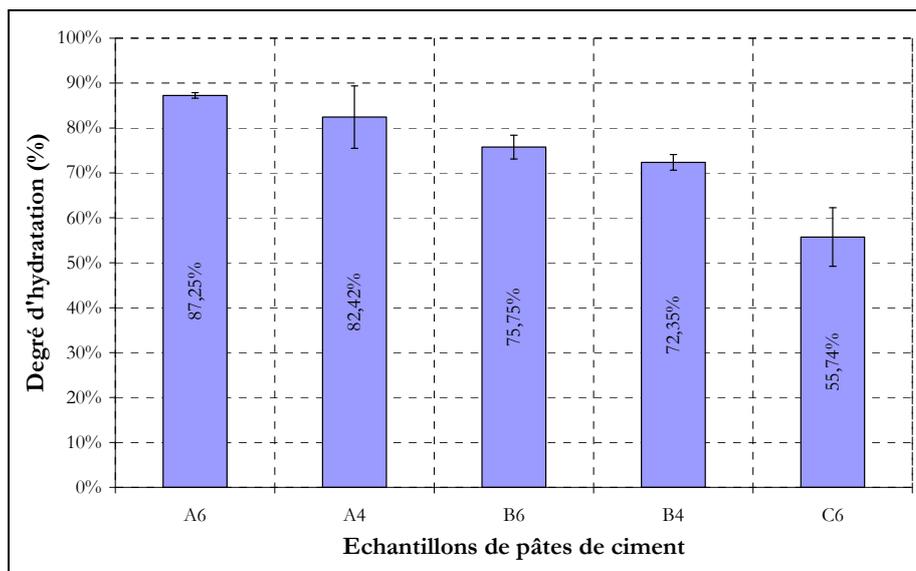


Figure III.6. Degré d'hydratation des pâtes de ciment

Pour les pâtes de même type (A, B ou C), le degré d'hydratation augmente avec le rapport E/C. Ce résultat rejoint d'autres données de la littérature [COO 99] [ATA 09]. Cela peut être dû à une meilleure défloculation des grains de ciment, qui est d'autant plus importante qu'il n'y a d'eau dans le mélange, ce qui engendre une meilleure hydratation. La différence de maturité peut également résulter de la morphologie des CSH développés qui sont plus denses à mesure que le rapport E/C est petit [MOU 03] [BAR 94]. Les CSH se formant en premier, ils occupent une partie de l'espace interstitiel qui devient plus petit. Le rétrécissement de l'espace interstitiel diminue la diffusion de l'eau à travers le milieu, ce qui pourrait être à l'origine d'un

ralentissement des réactions d'hydratation pour les pâtes à faible rapport E/C. L'augmentation du rapport E/C augmente la surface de contact entre l'eau et le ciment. La diffusion de l'eau devient plus difficile, par ailleurs, quand la proportion de ciment augmente.

Pour les pâtes (B et C) contenant des fillers calcaires, nous remarquons que l'hydratation est moindre que celle des pâtes ordinaires (A). L'ajout de filler diminue la surface de contact entre le ciment anhydre et l'eau, ce qui pourrait ralentir ou stopper l'hydratation. Aux jeunes âges, les fillers calcaires sont, à l'opposé, connus pour accélérer l'hydratation car ils servent de site de nucléation et de germination pour les hydrates du ciment [MOU 03] [POP 05].

L'ajout de superplastifiant aux pâtes contenant du filler calcaire permet d'avoir une meilleure défloculation des particules de ciment et de filler. Cela redonne une certaine fluidité au mélange et permet une meilleure hydratation en augmentant la surface de contact entre l'eau et le ciment. Sakai et al. [SAK 06] montrent que l'utilisation d'un superplastifiant de type polycarboxylate accélère la réaction d'hydratation au « très » jeune âge. En revanche, Ils observent peu de différence d'hydratation après 28 jours et à plus long terme avec et sans superplastifiant.

La Figure III.7 donne le degré d'hydratation de tous les mortiers étudiés en fonction de leur proportion de pâte.

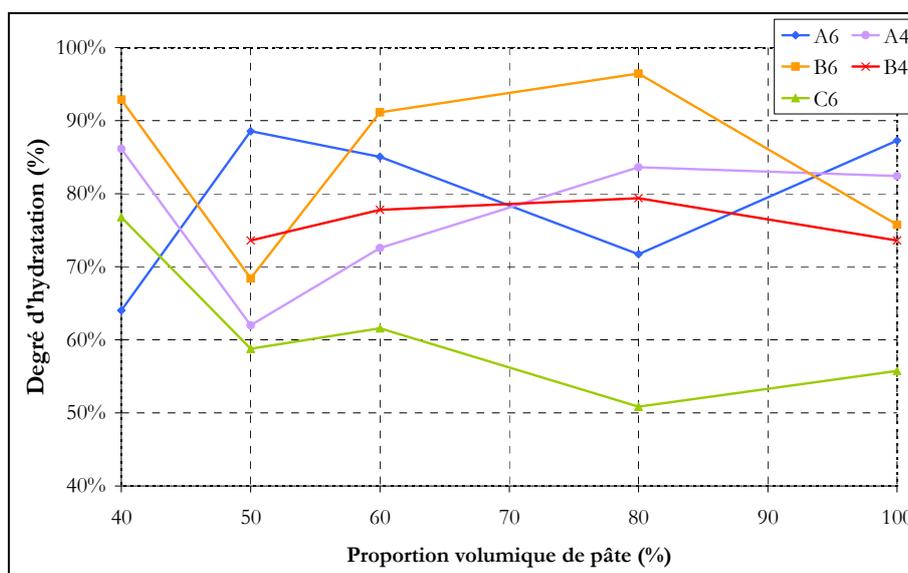


Figure III.7. Degré d'hydratation des mortiers en fonction de la proportion volumique de pâte

D'après nos essais, la proportion de pâte de ciment n'a pas d'influence systématique sur le degré d'hydratation. Nous remarquons d'ailleurs que les valeurs sont assez dispersées. Le seul point commun avec les résultats sur les pâtes est le plus faible degré d'hydratation des mortiers C, avec addition et sans superplastifiant.

### III.3.2 Analyse critique des résultats

Plusieurs éléments captent notre intention au regard des résultats d'essais d'ATG :

- La forte dispersion des degrés d'hydratation des mortiers ne montrant aucune influence systématique de la proportion de pâte ;
- Une contradiction entre les résultats de la littérature sur l'influence à long terme du superplastifiant sur les degrés d'hydratation (on observe dans la littérature peu d'influence du superplastifiant sur le degré d'hydratation) ;
- Une contradiction entre les tendances observées sur les porosités et les degrés d'hydratation. Nos résultats sur la porosité montrent qu'il est possible d'estimer, assez finement dans la plupart des cas, la porosité d'un mortier ou de la pâte avec addition (B et C) à partir de la porosité de la pâte ordinaire (A) (ciment + eau). Cela montre que les degrés d'hydratation des pâtes A et des pâtes B et C sont nécessairement proches. Or ce n'est pas ce que nous observons avec l'ATG.

Pour analyser nos résultats, nous avons cherché à déterminer la composition des échantillons testés à partir de la courbe de la dérivée du signal thermogravimétrique (dT<sub>G</sub>). Un échantillon peut être constitué, en dehors des hydrates, de ciment anhydre, de filler calcaires et de sable.

Le Tableau III.3 donne les pertes de masse de ces constituants seuls sur deux plages de température (145 – 600°C et 600 – 800°C). La perte de masse de 1% pour le ciment correspond au calcaire présent dans le ciment anhydre.

Tableau III.3. Pertes de masses des constituants anhydres

	$\Delta m_{145^{\circ}\text{C}\rightarrow 600^{\circ}\text{C}}$	$\Delta m_{600^{\circ}\text{C}\rightarrow 800^{\circ}\text{C}}$
Ciment	0,5%	1%
Filler calcaire	0%	43%
Sable	0,22%	0,01%

La perte de masse notée  $\Delta m_{\text{CaCO}_3}^0$  correspondant à la décomposition de la calcite contenue initialement dans le matériau est calculée par l'expression (III.2), où  $m_A$  et  $m_C$  sont respectivement la masse de filler calcaire et la masse de ciment anhydre présents initialement.

$$\Delta m_{\text{CaCO}_3}^0 = 0,43 \cdot m_A + 0,01 \cdot m_C \quad \text{III.2}$$

La masse  $m_{\text{CaCO}_3}^0$  de calcite peut être calculée par la relation (III.3) à partir de la perte de masse  $\Delta m_{\text{CaCO}_3}^0$  et les masses molaires du CO<sub>2</sub> et du CaCO<sub>3</sub>. En supposant que le CaCO<sub>3</sub> est inerte chimiquement [YE 07],  $m_{\text{CaCO}_3}^0$  devrait être égale à la masse de CaCO<sub>3</sub> présente initialement dans l'échantillon.

$$m_{\text{CaCO}_3}^0 = \Delta m_{\text{CaCO}_3}^0 \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad \text{III.3}$$

Sur la Figure III.8, nous remarquons que la masse de  $\text{CaCO}_3$  mesurée est supérieure à la masse théoriquement présente dans l'échantillon (calculée avec la composition : E/C, A/C, S/C et  $\text{S}_p$ /C). En particulier, nous détectons dans les échantillons de pâte ordinaire (A6 et A4) du  $\text{CaCO}_3$  alors qu'il devrait y en avoir très peu car ces pâtes ne contiennent que du ciment.

L'explication de ce « surplus » de calcaire peut être d'abord une carbonatation de nos échantillons. Précisons qu'ils ont été testés à l'âge de 400 jours environ après conservation dans une ambiance à humidité relative supérieure à 95%.

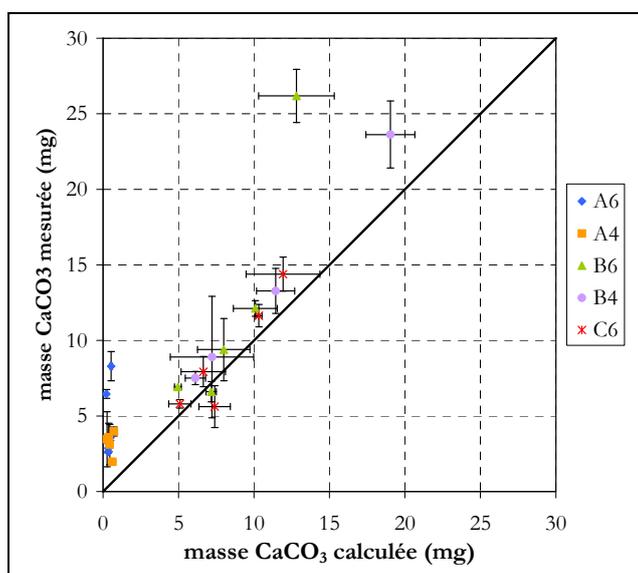


Figure III.8. Comparaison entre la quantité de  $\text{CaCO}_3$  théorique et mesurée dans les matériaux étudiés

La Figure III.9 donne à titre d'exemple la courbe de perte de masse (TG) ainsi que sa dérivée (dTG) d'un échantillon de pâte de ciment (B6-100).

Nous distinguons deux modes de décomposition de la calcite : le mode 1 est donné pour une température comprise entre  $670^\circ\text{C}$  et  $890^\circ\text{C}$ , le mode 2 se situe quant à lui entre  $550^\circ\text{C}$  et  $670^\circ\text{C}$ .

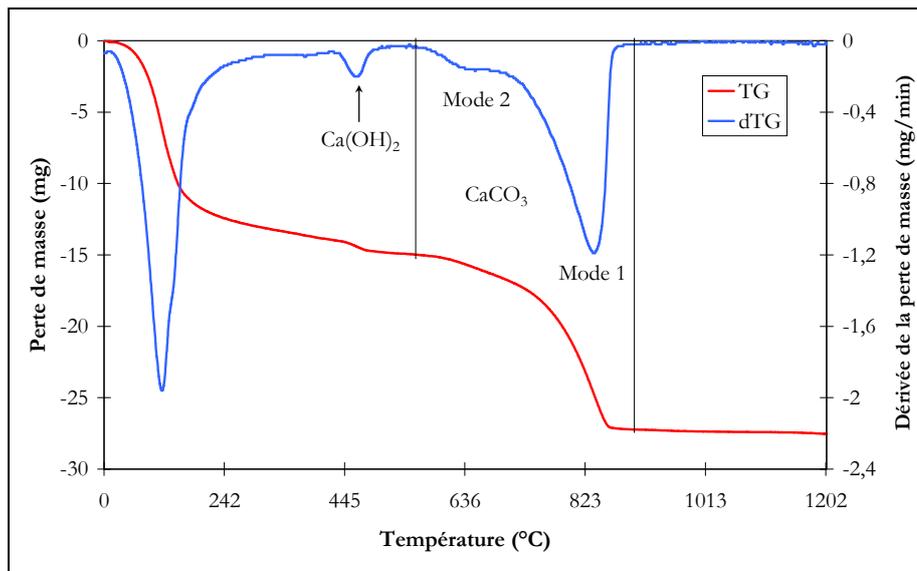


Figure III.9. Analyse thermogravimétrique de la pâte de ciment B6-100

Sur la Figure III.10 sont données les dérivées des pertes de masse de cette même pâte, ainsi que celle du filler calcaire seul. Nous retrouvons le pic de décomposition de la calcite du filler dans l'échantillon B6-100. Cela nous permet d'affirmer que le mode 1 correspond bien à la décomposition de la calcite du filler calcaire.

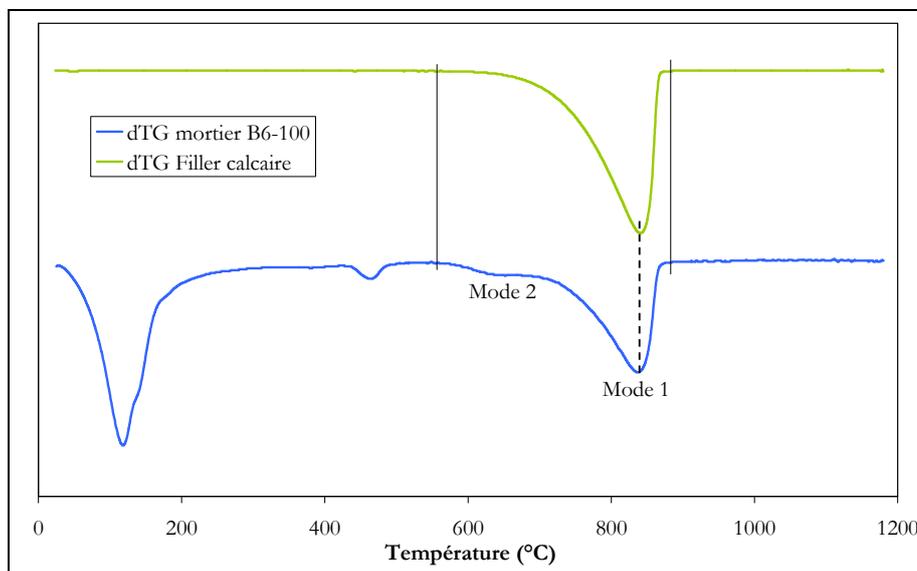


Figure III.10. Dérivées des pertes de masse de l'échantillon B6-100 et du filler calcaire anhydre

Thiery et al. [THI 07] montrent par ATG d'un matériau carbonaté, effectuée sur plusieurs profondeurs de la surface exposée au  $\text{CO}_2$ , l'existence de trois modes de décomposition du  $\text{CaCO}_3$ . Ils attribuent le mode noté ici 1 à la décomposition d'une calcite bien cristallisée, et donc issue du filler calcaire présent initialement dans le matériau.

Pour ce qui est du deuxième mode observé sur la dérivée de la perte de masse de la Figure III.9, il correspond à la décomposition d'une calcite issue de la carbonatation du matériau. Toujours selon Thiery et al. [THI 07], la calcite issue de la carbonatation se décompose typiquement à une température plus faible qu'une calcite « pure ».

L'analyse des résultats d'ATG sur cet exemple montre bien la présence de  $\text{CaCO}_3$  supplémentaire issue de la carbonatation. Par conséquent, le calcul du degré d'hydratation s'en trouve faussé. En effet le degré d'hydratation est calculé avec la masse de ciment se trouvant initialement dans l'échantillon, elle-même calculée avec la masse de l'échantillon.

Pour calculer la masse  $m_c$  de ciment, il faudrait corriger la masse de l'échantillon en retirant la quantité de  $\text{CO}_2$  fixée par carbonatation. Cette masse  $m_c$  est donnée par l'expression (III.4).

$$m_c = \frac{m_{\text{échantillon}} - \Delta m_{\text{CaCO}_3}^{\text{totale}} + \Delta m_{\text{CaCO}_3}^0}{1 + \frac{E}{C} + \frac{A}{C} + \frac{S}{C} + \frac{S_p}{C}} \quad \text{III.4}$$

où  $\Delta m_{\text{CaCO}_3}^{\text{totale}}$  est la perte de masse totale due à la décomposition de la calcite.

et  $\Delta m_{\text{CaCO}_3}^{\text{totale}} - \Delta m_{\text{CaCO}_3}^0$  donne la masse de  $\text{CO}_2$  fixée au matériau par carbonatation.

Cette même masse de ciment s'écrit aussi sous la forme donnée par l'expression (III.5).

$$m_c = \frac{m_{\text{échantillon}} - \Delta m_{\text{CaCO}_3}^{\text{totale}}}{0,99 + \frac{E}{C} + 0,57 \frac{A}{C} + \frac{S}{C} + \frac{S_p}{C}} \quad \text{III.5}$$

Dans le calcul du degré d'hydratation intervient la masse de l'eau liée. Or, à cause de la carbonatation, la masse d'eau liée est également faussée car une partie des hydrates ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) s'est transformé en calcaire. Il faut donc aussi corriger la masse d'eau liée par la relation (III.6)

$$m_{\text{el}} = \Delta m_{145^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}} - 0,0022 \cdot m_s - 0,005 \cdot m_c - \Delta m_{\text{CaCO}_3}^{\text{totale}} + \left( \Delta m_{\text{CaCO}_3}^{\text{totale}} - \Delta m_{\text{CaCO}_3}^0 \right) \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad \text{III.6}$$

où  $m_s$  est la masse de sable contenue dans l'échantillon.

Nous avons pris en compte ces deux corrections sur la masse de ciment et celle de l'eau liée. Les tendances restent inchangées par rapport au premier calcul (Figure III.6 et Figure III.7) ; le degré d'hydratation ainsi obtenu est même parfois supérieur à 1.

La carbonatation n'explique donc pas tout. D'ailleurs, sur la Figure III.8, pour certaines compositions (B6 par exemple) la quantité de  $\text{CaCO}_3$  est très élevée et ce surplus ne peut vraisemblablement pas provenir que de la carbonatation.

Une autre explication doit donc être recherchée. Les calculs du degré d'hydratation et des masses de ciment et d'addition présentes initialement dans les échantillons reposent sur une hypothèse forte, celle de la conservation de la masse. En d'autres termes, on suppose que les

proportions de la composition initiale (E/C, A/C, S/C et  $S_p/C$ ) sont toujours valables au moment de l'essai.

Or il est possible, malgré toutes les précautions prises, que les échantillons aient séchés avant les essais d'ATG. Dans ce cas, le rapport E/C utilisé dans les calculs des masses de ciment et de l'addition n'est plus correct. C'est l'explication que nous retiendrons au final et qui empêche malheureusement une exploitation fine de l'ATG.

### III.4 Distribution de la taille de pores des pâtes et mortiers

La distribution de la taille des pores est obtenue par des essais de porosimétrie au mercure. Les résultats obtenus montrent l'existence de deux gammes de pores pouvant être classés comme suit [BAR 94][MON 07] :

- Les pores du gel de CSH, situés entre 0,1 nm et 50 nm environ. Ces pores sont propres aux hydrates. D'après Baroghel-Bouny [BAR 94], ils constituent environ 28 % de la porosité totale de la pâte.
- Les pores capillaires qui se situent entre 50 nm et 10  $\mu\text{m}$ , et qui sont généralement décrits comme étant les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraîche.

#### III.4.1 Effet du rapport E/C

Sur la Figure III.11 et la Figure III.12, les matériaux ayant un rapport E/C=0,4 ont un mode principal de pores plus petit que les pâtes à E/C=0,6 et présentent un plus petit volume de pores, ceci leur donne une plus petite porosité totale [ATA 09], ce qui coïncide bien avec les résultats de porosimétrie à l'eau. Nous retrouvons cette influence du rapport E/C pour les pâtes de ciment de Montalieu (Figure III.13).

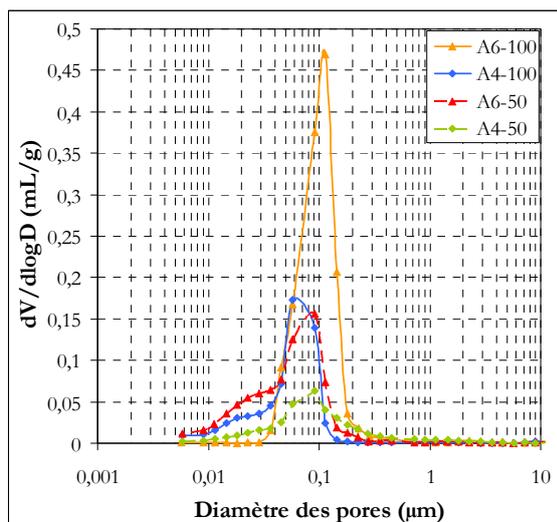


Figure III.11. Effet du dosage en eau sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment et mortiers ordinaires

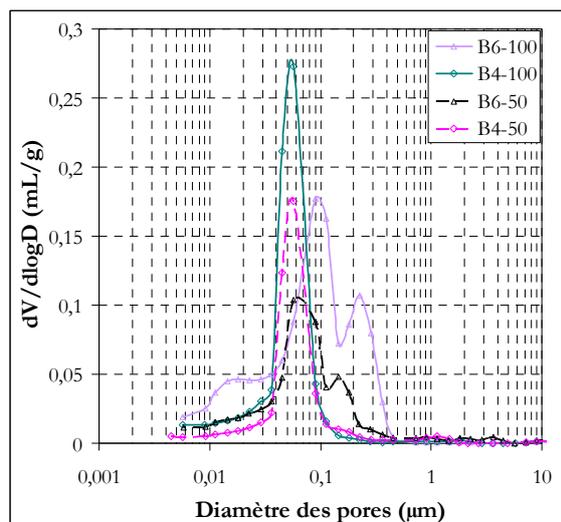


Figure III.12. Effet du dosage en eau sur la distribution de la taille des pores de pâtes de ciment et mortiers avec addition et superplastifiant

Du fait qu'il y ait moins d'eau dans le mélange quand le E/C diminue, l'espace dans lequel peuvent se former les hydrates est réduit donnant lieu à une formation de CSH de grande densité [BAR 94]. Dans notre cas nous obtenons des pores de gel, dont le diamètre moyen est situé aux alentours de 20 nm.

Les hydrates se forment dans les espaces intergranulaires dont le volume est déterminé par l'eau qu'ils contenaient initialement. Les pores capillaires, résultant de ces espaces intergranulaires, ont une taille qui diminue avec le rapport E/C [BAR 94].

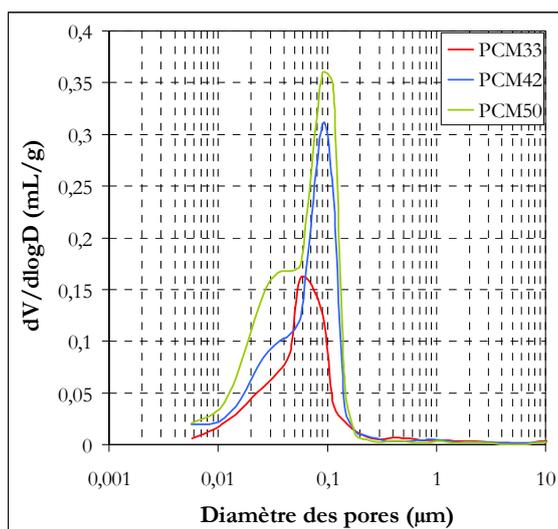


Figure III.13. Effet du dosage en eau sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment de Montalieu

### III.4.2 Effet de l'addition et du superplastifiant

En ajoutant du filler calcaire à nos matériaux, nous obtenons un décalage vers les plus petits diamètres du mode principal de pores (Figure III.14 à Figure III.17).

Pour les formules à E/C=0,6 (Figure III.14, Figure III.15), le rayon moyen des pores constituant le mode principal de la pâte ordinaire est situé à 113,5 nm alors que celui des pâtes contenant de l'addition minérale est situé à 90,8 nm. Cela est dû à l'occupation par les fines d'une partie des vides intergranulaires réduisant ainsi la taille des pores capillaires. Le volume de cette gamme de pores se trouve aussi diminué par l'ajout de filler calcaire, ce qui coïncide avec les résultats de porosité à l'eau.

Pour les formules à E/C =0,4 (Figure III.16, Figure III.17), nous retrouvons la même diminution de la dimension des pores qui constituent le mode principal. Cela dit, les formules ne contenant pas de filler calcaire présentent une quantité de pores capillaires plus faible que celle des formules qui en contiennent. Le filler calcaire donne lieu à des pores capillaires de plus petite dimension.

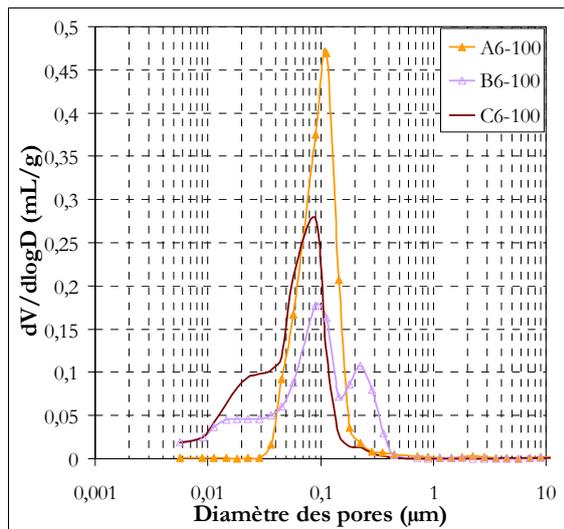


Figure III.14. Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment à  $E/C=0,6$

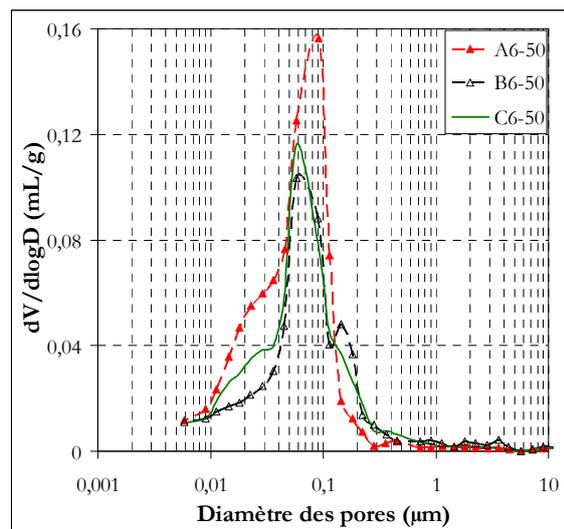


Figure III.15. Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des mortiers à  $E/C=0,6$

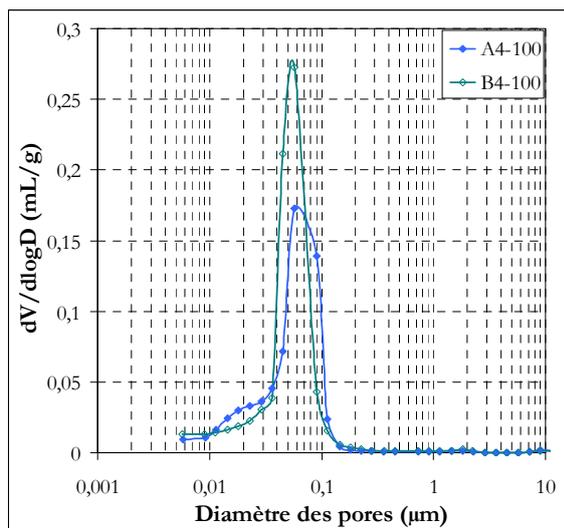


Figure III.16. Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment à  $E/C=0,4$

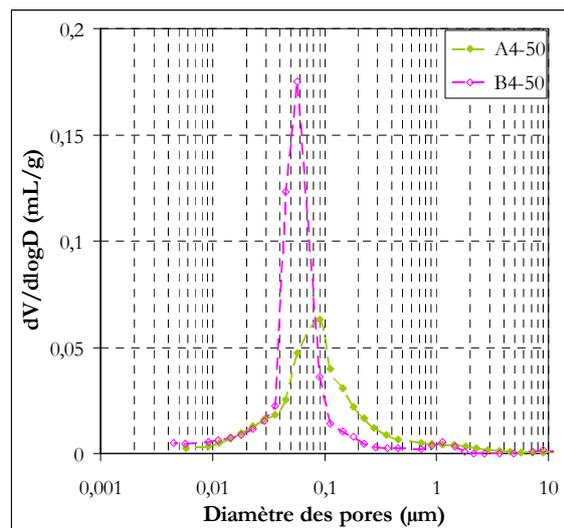


Figure III.17. Effet de l'addition et du superplastifiant sur la distribution de la taille des pores des mortiers à  $E/C=0,4$

Le superplastifiant agit sur les pores de gel. Les formules B6-100 et C6-100 présentent un mode de tailles de pores situés aux alentours de 20 nm, ces pores sont nombreux pour la formule C6-100 contenant du filler calcaire et pas de superplastifiant. En ajoutant du superplastifiant dans la formule B6-100, nous réduisons la quantité de pore de gel contenu dans le matériau.

### III.4.3 Effet de l'ajout de sable

Les essais de porosimétrie au mercure sur les mortiers ont été effectués seulement pour les formules à 50 % de pâte de ciment. Le résultat obtenu est donné par la Figure III.18.

Nous constatons que la quantité des pores capillaires est diminuée lorsqu'une partie du volume de la pâte de ciment est substituée par du sable. Cela correspond au fait que la pâte de ciment constitue la seule partie poreuse de nos mortiers. L'effet de l'ajout de sable dépend du rapport E/C.

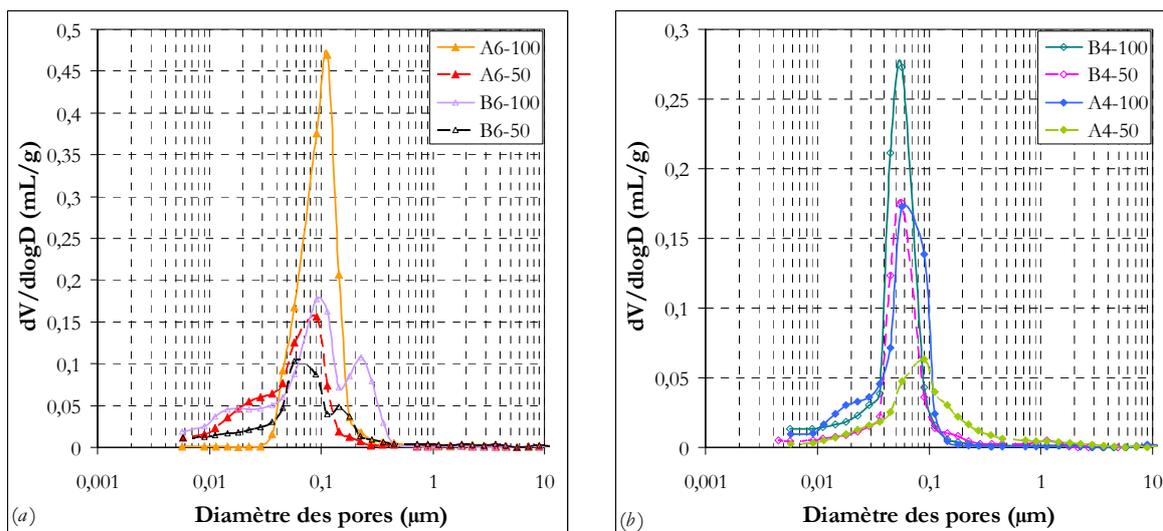


Figure III.18. Effet de l'ajout de sable sur la distribution de la taille des pores des mortiers

Pour les formules à  $E/C=0,6$  représentées par la Figure III.18.(a), la taille de pores du mode principal diminue avec l'ajout du sable. La pâte de ciment que contiennent ces formules est assez fluide permettant de bien enrober les grains de sable. D'un autre côté le sable permet une meilleure défloculation du ciment durant le malaxage du mortier et de ce fait les pores capillaires formés sont de taille inférieure à ceux de la pâte seule.

Pour les formules à  $E/C=0,4$  représentées par la Figure III.18.(b), l'effet inverse est observé : l'ajout de sable provoque une augmentation de la taille des pores capillaires (mode principal). La quantité de pâte de ciment que contiennent ces formules ne suffit pas pour assurer une compacité optimale du mortier et donne lieu à des pores capillaires de plus grande taille que ceux de la pâte seule.

### III.5 Isothermes de désorption

Les isothermes de désorption représentées par la Figure III.19 donnent l'évolution du degré de saturation en fonction de l'humidité relative. Les degrés de saturation ont été calculés en utilisant les masses sèches obtenues après séchage des échantillons à  $80^{\circ}\text{C}$  et les masses à l'équilibre pour des humidités relatives données.

Les courbes se distinguent en deux groupes selon le rapport E/C. Nous remarquons que pour une même humidité relative, les formules de rapport E/C=0,4 possédant une plus faible porosité que les formules à E/C=0,6 seaturent plus vite. En étudiant l'évolution du degré de saturation en fonction de la porosité de nos matériaux (Figure III.20), nous remarquons que les matériaux les moins poreux sont ceux qui seaturent les premiers pour une humidité relative donnée [BAR 06].

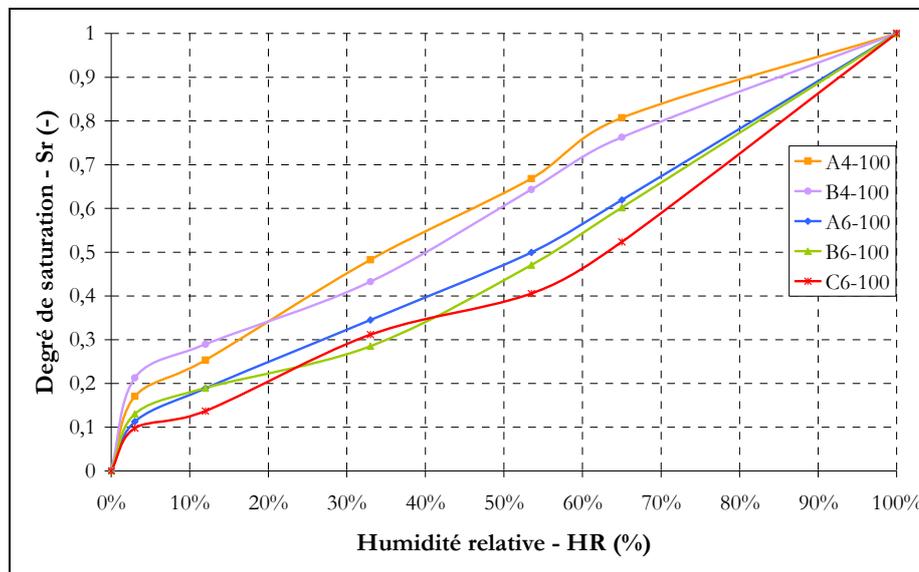


Figure III.19. Isothermes de désorption des pâtes de ciment

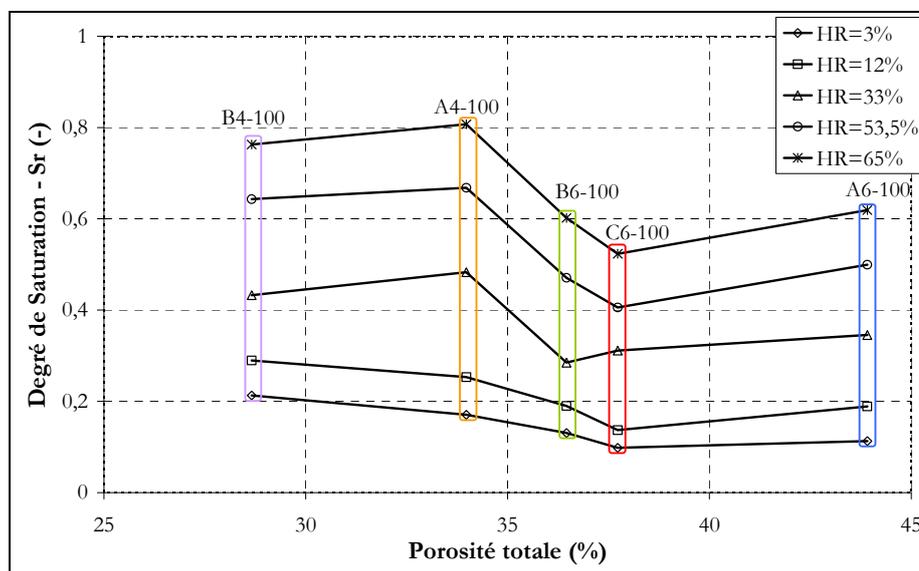


Figure III.20. Évolution du degré de saturation en fonction de la porosité

À partir de ces isothermes de désorption, le diamètre des pores à l'interface eau liquide/vapeur à chaque palier d'humidité relative (HR) peut être calculé par l'application de la loi de Kelvin-Laplace donnée par l'équation (III.7) [ROU 09].

$$d = - \frac{4\gamma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot \log(HR)} \quad \text{III.7}$$

où  $R$  en ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) est la constante des gaz parfaits,  $T$  en (K) la température,  $\rho$  en ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) la masse volumique de l'eau,  $M$  en ( $\text{kg}/\text{mol}$ ) la masse molaire de l'eau et  $\gamma$  en ( $\text{Pa}\cdot\text{m}$ ) la tension superficielle entre l'eau et la paroi du pore.

Ce calcul nous donne une répartition de la taille de pores, obtenue en traçant la proportion de pores cumulée en fonction du diamètre du pore. La proportion cumulée de pores est donnée par le degré de saturation atteint pour un palier d'humidité relative à partir de laquelle est calculé le diamètre équivalent. La gamme de pores ainsi modélisés est située entre 0,6 nm et 5 nm.

Cette distribution est donnée par la Figure III.21 qui montre que la microstructure de la pâte dans cette gamme de pores est principalement influencée par le rapport E/C. Nous n'observons pas d'effet de l'addition ni du superplastifiant. Leur influence est sans doute trop faible pour être détectée ainsi.

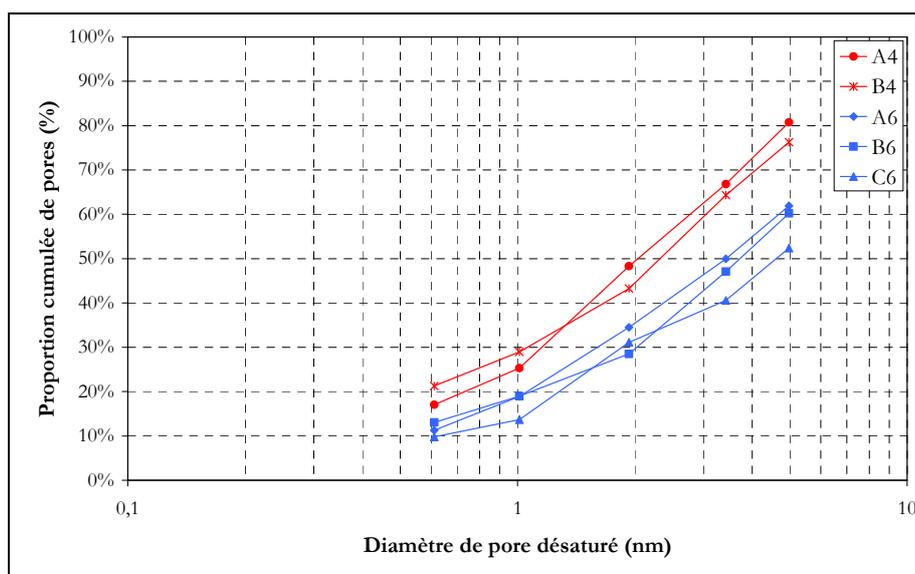


Figure III.21. Répartition de la taille de pores mesurée par isothermes de désorption

Cette distribution peut être utilisée en complément à la porosimétrie au mercure. Nous pouvons alors déduire une distribution de la taille de pores en donnant la proportion de pores détectés entre deux diamètres successifs (Figure III.22). Cette figure nous montre que la répartition des pores inférieurs à 5 nm est relativement homogène.

L'influence du rapport E/C apparaît surtout pour les pores dont les diamètres sont supérieurs à 5 nm. Nous observons en effet un pic de pores pour les trois compositions A6, B6 et C6 pour des diamètres de pores supérieurs à 5 nm.

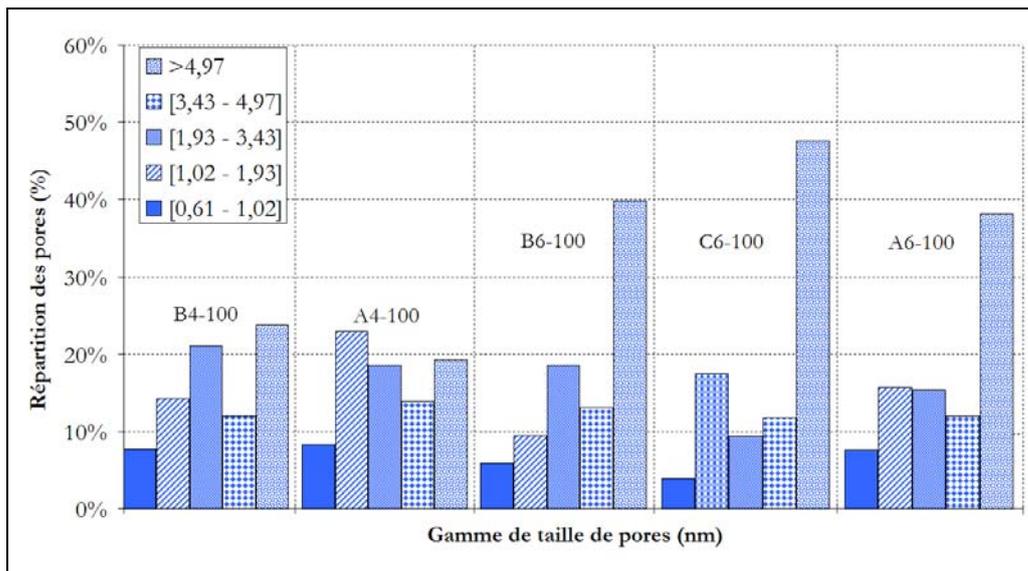


Figure III.22. Répartition de la taille de pores mesurée par isothermes de désorption

### III.6 Perméabilité au gaz des pâtes de ciment et mortiers

Les perméabilités au gaz ont été mesurées suivant la procédure donnée dans le Chapitre II-§ II.3.4.

#### III.6.1 Pâtes de ciment

Les perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment sont calculées par une régression linéaire suivant Klinkenberg sur trois paliers de pression haute (150, 175 et 200 kPa), cette approche est donnée en Annexe E. Les perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment sont données par le Tableau III.4. Chaque composition des matériaux testés a fait l'objet de trois essais.

Tableau III.4. Perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment

Échantillon	Perméabilité Intrinsèque $K_{int}$ ( $10^{-17}$ m <sup>2</sup> )
A6-100	$7,90 \pm 0,04$
B6-100	$6,08 \pm 0,89$
C6-100	$6,57 \pm 0,07$
A4-100	$4,19 \pm 0,21$
B4-100	$1,27 \pm 0,04$
PCM33	$3,90 \pm 0,20$
PCM42	$6,70 \pm 0,96$
PCM50	$11,4 \pm 2,68$

La Figure III.23 montre que pour des pâtes de même type, la perméabilité intrinsèque diminue avec le rapport E/C. Cela revient à dire à première vue que la perméabilité est d'autant plus faible que la porosité est réduite.

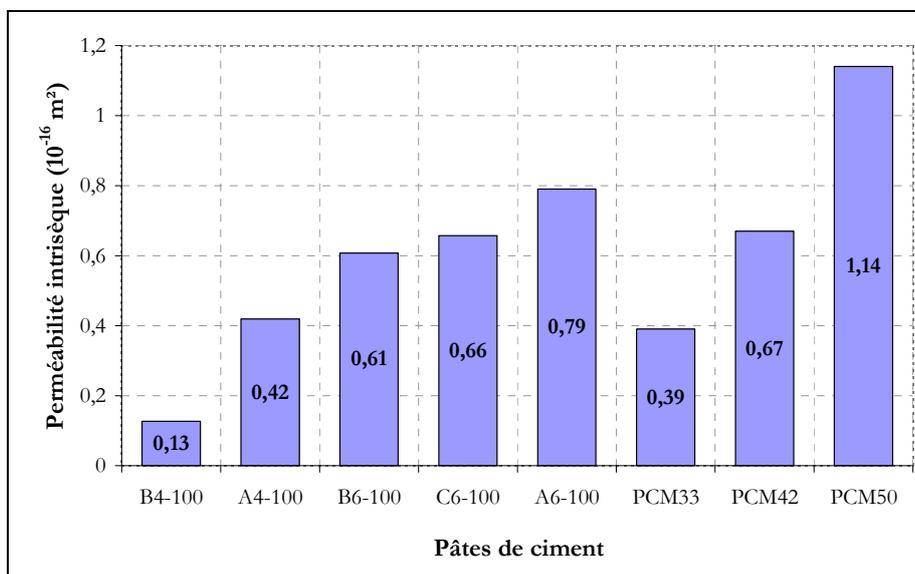


Figure III.23. Perméabilités intrinsèques des pâtes de ciment

Nous remarquons aussi que l'ajout de filler dans la composition de la pâte diminue la perméabilité. Cela s'explique aussi par une diminution de la porosité en présence d'addition (cf. § III.2). Cette perméabilité diminue encore en ajoutant du superplastifiant qui diminue aussi la porosité de la pâte et en particulier la quantité de pores de gel.

Si nous regardons l'évolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de la porosité (Figure III.24), nous remarquons que la perméabilité croît avec la porosité à l'eau, mais cette évolution est loin d'être uniforme. En faisant une régression linéaire passant par l'origine de l'ensemble des points expérimentaux (une porosité nulle donne une perméabilité nulle), celle-ci donne une approximation très grossière. Cela nous conduit à admettre que la porosité accessible à l'eau n'est pas, à elle seule, un facteur déterminant de la perméabilité, mais il faut aussi prendre en considération les dimensions des pores. Dans la littérature, plusieurs modèles tels que Katz-Thompson, Carman et LEPTIAB (cf. § I.4.4) donnent la perméabilité en fonction de la porosité à l'eau ou au mercure et du rayon des pores.

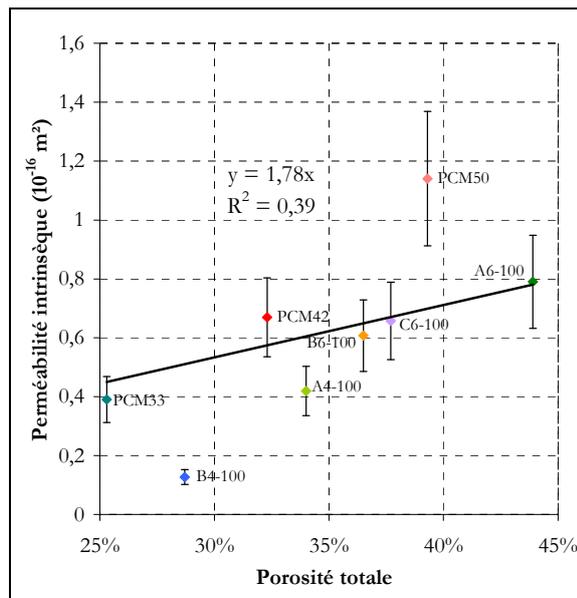


Figure III.24. Évolution de la perméabilité intrinsèque des pâtes de ciment en fonction de la porosité totale

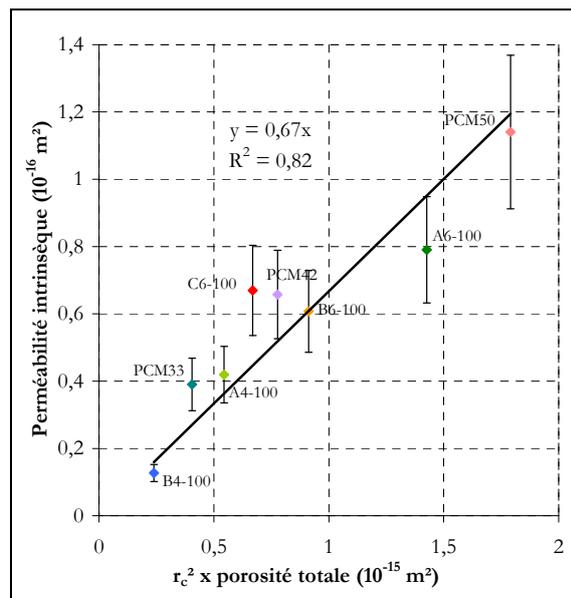


Figure III.25. Évolution de la perméabilité intrinsèque des pâtes de ciment en fonction de la porosité et du rayon critique des pores

En effet, une forte porosité ne donne pas forcément une forte perméabilité, mais c’est la dimension des pores constituant cette porosité et dans lesquels se fait l’écoulement, qui définit cette perméabilité [ABB 00]. Dans la littérature, la perméabilité est modélisée par des relations analytiques mettant en jeu la porosité et le rayon critique de pores. Les modèles Katz–Thompson et LEPTIAB définissent la perméabilité par le produit de la porosité et du carré du rayon critique des pores correspondant au rayon du mode principal. Nous avons alors étudié l’évolution de cette perméabilité en fonction de ce produit (Figure III.25). L’estimation ainsi faite est très bonne, car en plus du bon alignement des points, nous sommes ici en présence de matériaux très différents, incluant deux ciments différents et des ajouts minéraux. Ce résultat confirme les observations faites ci-dessus concernant le lien entre perméabilité, porosité et rayons des pores.

Nous avons voulu savoir si, comme pour la porosité à l’eau (cf. § III.2), le filler calcaire est inerte par rapport à la perméabilité. Pour cela, nous avons utilisé le modèle de Maxwell (équation III.8) qui permet de calculer la perméabilité d’une pâte contenant du filler à partir de la proportion de pâte ordinaire qu’elle contient et de la perméabilité de celle-ci.

$$K_{B,C} = \frac{2 \cdot V_{PO}}{300 - V_{PO}} K_A \quad [m^2] \quad \text{III.8}$$

où :  $K_{B,C}$  représente les perméabilités des pâtes B et C contenant du filler calcaire,  
 $K_A$  en ( $m^2$ ) est la perméabilité de la pâte ordinaire A,  
 $V_{PO}$  en (%) est la fraction volumique de la pâte ordinaire dans les pâtes B et C.

Les perméabilités ainsi calculées sont comparées aux perméabilités mesurées, le résultat est donné par le

Tableau III.5. Perméabilités des pâtes B et C calculées à partir de la perméabilité de la pâte ordinaire

Échantillon	V <sub>PO</sub> (%)	Perméabilité de la pâte ordinaire (m <sup>2</sup> )	Perméabilité calculée (m <sup>2</sup> )	Perméabilité mesurée (m <sup>2</sup> )
B6-100	82,7	$7,9 \cdot 10^{-17} \pm 0,04$	$6,02 \cdot 10^{-17}$	$6,08 \cdot 10^{-17} \pm 0,89$
C6-100	83,3		$6,08 \cdot 10^{-17}$	$6,57 \cdot 10^{-17} \pm 0,07$
B4-100	80,3	$4,19 \cdot 10^{-17} \pm 0,04$	$2,19 \cdot 10^{-17}$	$1,27 \cdot 10^{-17} \pm 0,04$

Pour les pâtes B6-100 et C-100 contenant du filler, les perméabilités calculées sont proches de celles mesurées. Dans le cas de la pâte B4-100, la perméabilité calculée est supérieure à celle mesurée mais les deux valeurs restent relativement proches. Cela laisse à prétendre que la perméabilité d'une pâte contenant du filler n'est autre que celle de la pâte ordinaire qu'elle contient.

### III.6.2 Mortiers

Les perméabilités intrinsèques des mortiers ont été obtenues par régression linéaire sur les mêmes paliers de pression adoptés pour les pâtes de ciment. Les résultats de cette approche sont donnés en Annexe E. Les perméabilités intrinsèques obtenues sont données par le Tableau III.6 et représentées sur la Figure III.26.

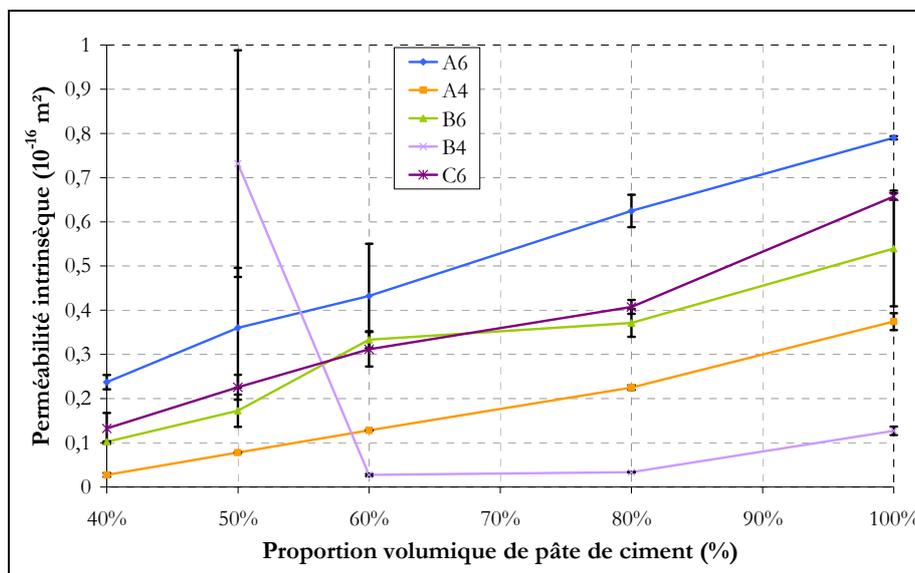


Figure III.26. Perméabilité intrinsèque des mortiers

Tableau III.6. Perméabilité intrinsèques des mortiers

Échantillon	Perméabilité Intrinsèque $K_{int}$ ( $10^{-17}$ m <sup>2</sup> )
A6-80	6,25 ± 0,04
A6-60	4,32 ± 0,12
A6-50	3,60 ± 0,14
A6-40	2,37 ± 0,02
A4-80	2,25 ± 0,01
A4-60	1,28 ± 0,01
A4-50	0,78 ± 0,01
A4-40	0,27 ± 0,01
B6-80	3,71 ± 0,03
B6-60	3,33 ± 0,02
B6-50	1,72 ± 0,04
B6-40	1,02 ± 0,01
B4-80	0,34 ± 0,01
B4-60	0,27 ± 0,01
B4-50	7,32 ± 0,26
C6-80	4,07 ± 0,02
C6-60	3,11 ± 0,04
C6-50	2,26 ± 0,03
C6-40	1,32 ± 0,04

Concernant l'influence de la proportion de pâte de ciment, la Figure III.26 montre que pour la plupart de nos compositions, la perméabilité intrinsèque évolue linéairement avec la proportion de pâte.

Dans un premier temps, pour deux matériaux de même type, la perméabilité intrinsèque est plus grande pour la formule contenant le plus grand rapport E/C. De plus, pour un même rapport E/C, la perméabilité diminue en ajoutant de l'addition, cette perméabilité intrinsèque devient encore plus faible en ajoutant du superplastifiant. Nous avons expliqué précédemment l'évolution de la microstructure (porosité et taille des pores) en fonction des différents éléments composant le matériau. En comparant cette évolution avec celle de la perméabilité intrinsèque obtenue ici, nous constatons que cette dernière suit l'évolution de la porosité totale, qui est en grande partie régie par la quantité de pores capillaires dans le matériau. Le rayon de ces pores capillaires dépend essentiellement de la composition du matériau. Plus le rayon de ces pores est petit plus la perméabilité est faible. Au final, nous pouvons dire que la composition du matériau influence la formation de sa microstructure qui agit directement sur la valeur de sa perméabilité intrinsèque.

De la même façon que nous l'avons fait pour les pâtes de ciment, nous avons cherché à démontrer l'effet de la microstructure sur la perméabilité à travers la porosité totale et le rayon critique des pores. Nous avons gardé la même approche que pour les pâtes de ciment. Nous avons d'abord étudié l'évolution de la perméabilité en fonction de la porosité totale seulement,

puis l'évolution de la perméabilité en fonction du produit de la porosité et du carré du rayon critique des pores. Le résultat obtenu est donné par la Figure III.27 et la Figure III.28.

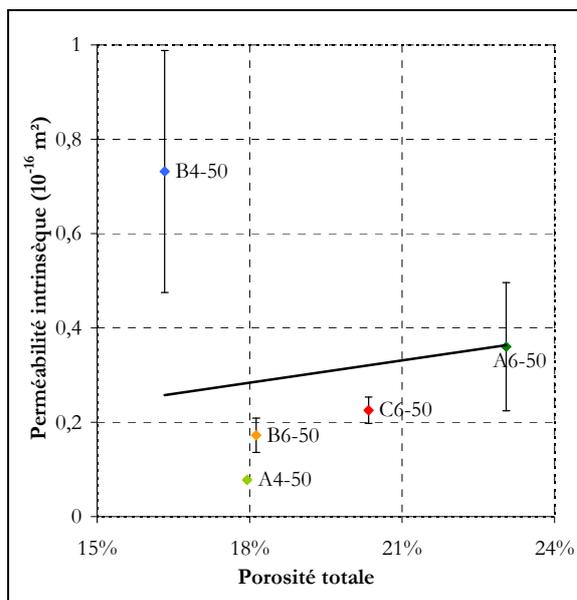


Figure III.27. Évolution de la perméabilité intrinsèque des mortiers à 50% de pâte en fonction de la porosité totale

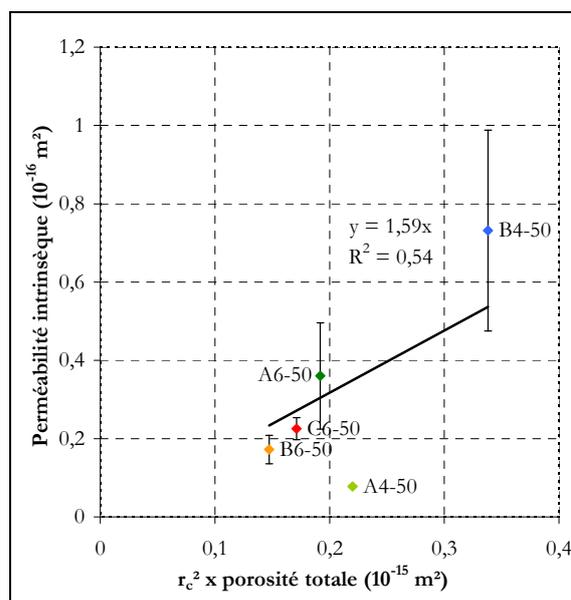


Figure III.28. Évolution de la perméabilité intrinsèque des mortiers à 50% de pâte en fonction de la porosité et du rayon critique des pores

Quand la perméabilité est représentée en fonction de la porosité totale uniquement, l'approche des points expérimentaux par une droite passant par l'origine est très médiocre. Cette approximation est meilleure dans le cas où l'on représente la perméabilité en fonction du produit de la porosité et du carré du rayon critique de pores, mais elle reste tout de même moyennement bonne, car la corrélation est très faible. Dans ce cas, cette approche n'est plus valable pour définir la perméabilité d'un matériau.

Dans la littérature, plusieurs arguments sont utilisés pour expliquer l'influence de la proportion de pâte sur les propriétés de transfert, notamment sur le coefficient de diffusion des chlorures [CAR 03] [DOR 00] [YAN 03] et sur la conductivité électrique [GAR 95].

Nous nous proposons d'analyser nos résultats avec ces différents paramètres.

Premièrement, si les granulats sont supposés imperméables comparés à la pâte, le coefficient de transfert diminue avec la diminution de la proportion de pâte. C'est un effet de dilution donné par la relation (III.9).

$$K_{p\%} = \frac{p}{100} \cdot K_{100\%} \quad [\text{m}^2] \quad \text{III.9}$$

où  $K_{p\%}$  est la perméabilité d'un mélange ayant une proportion de pâte égale à  $p$  en (%)

Deuxièmement, l'ajout de granulats dans la pâte allonge le chemin d'écoulement en créant une tortuosité. La dilution et la tortuosité peuvent être décrites par la relation (III.10) pour un matériau à deux phases (pâte de ciment + granulats) [CAR 03].

$$K_{p\%} = \frac{P}{100 \cdot \tau} K_0 \quad [m^2] \quad \text{III.10}$$

où  $K_0$  est la perméabilité de la pâte pure ( $K_0 = K_{100\%}$ ) et  $\tau$  représente la tortuosité qui peut être calculée par le modèle de Maxwell par la relation (III.11) [DOR 00].

$$\tau = \frac{300 - p}{2} \quad \text{III.11}$$

Les graphes de la Figure III.29 à Figure III.31 nous montrent l'effet de la dilution combiné à celui de la tortuosité à travers le modèle de Maxwell. Pour la plupart de nos compositions (A6, B6 et C6), le modèle de Maxwell permet de bien estimer la perméabilité des mortiers. Donc pour nos mortiers, la perméabilité est essentiellement influencée par l'effet de dilution combinée à la tortuosité.

Pour les compositions à  $E/C=0,4$  (A4 et B4), le modèle de Maxwell est moins performant. Plusieurs explications peuvent être avancées :

- Le résultat du calcul de  $K_{p\%}$  dépend beaucoup de  $K_{100\%}$ . Si une erreur est commise sur la valeur mesurée de  $K_{100\%}$ , elle se répercute systématiquement sur la valeur de  $K_{p\%}$  calculée.
- Le modèle de Maxwell suppose que la pâte est la même avec ou sans granulats. Or, nos résultats de porosimétrie à l'eau (§ III.2) montrent que la porosité d'un mortier peut être estimée à partir de celle de la pâte de ciment, avec tout de même une plus grande erreur pour les faibles volumes de pâtes. Les essais de porosimétrie au mercure montrent que la microstructure est un peu modifiée par la présence de granulats (§ III.4.3).
- La mise en place des matériaux n'a pas été réalisée de la même manière pour les compositions à 100% que pour les mortiers contenant les plus faibles volumes de pâtes, notamment pour les compositions à  $E/C=0,4$ . Ces derniers, notamment pour les plus faibles volumes de pâte, ont bénéficié d'une vibration pour chasser l'air.

En plus de cela, l'ajout de sable fait apparaître une ITZ à l'interface granulat pâte de ciment.

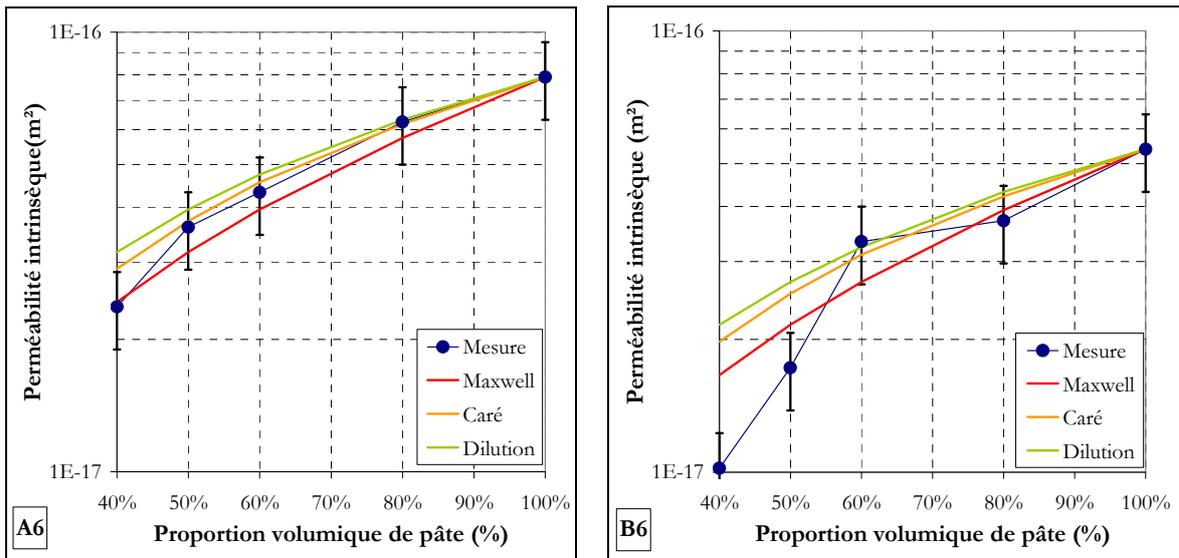


Figure III.29. Comparaison entre la perméabilité intrinsèque mesurée et celle calculée pour les mortiers de type A & B pour un rapport E/C=0,6

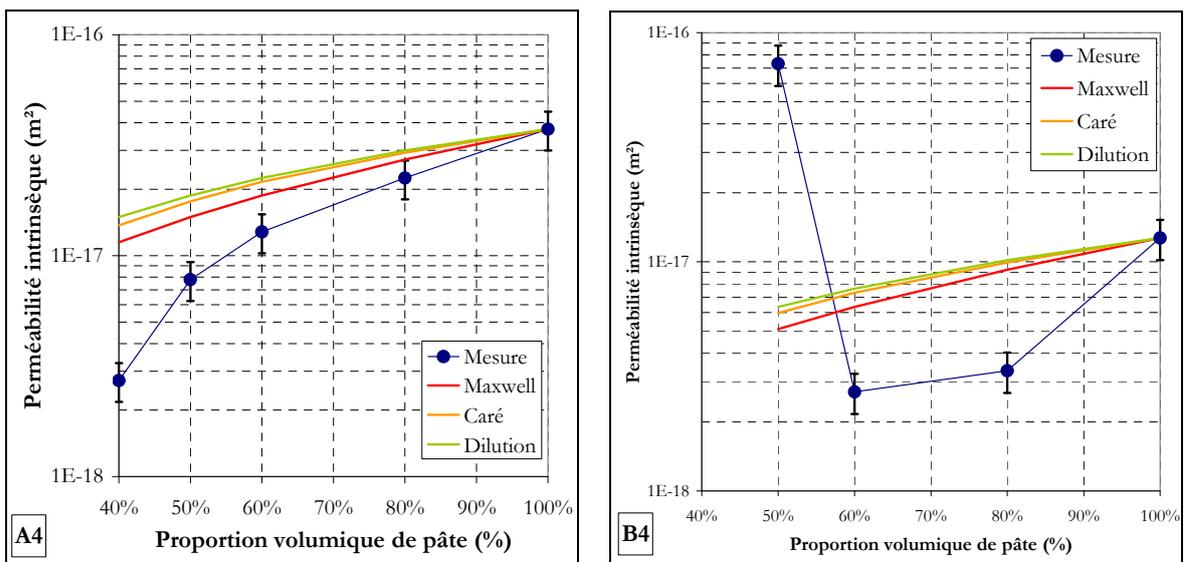


Figure III.30. Comparaison entre la perméabilité intrinsèque mesurée et celle calculée pour les mortiers de type A & B pour un rapport E/C=0,4

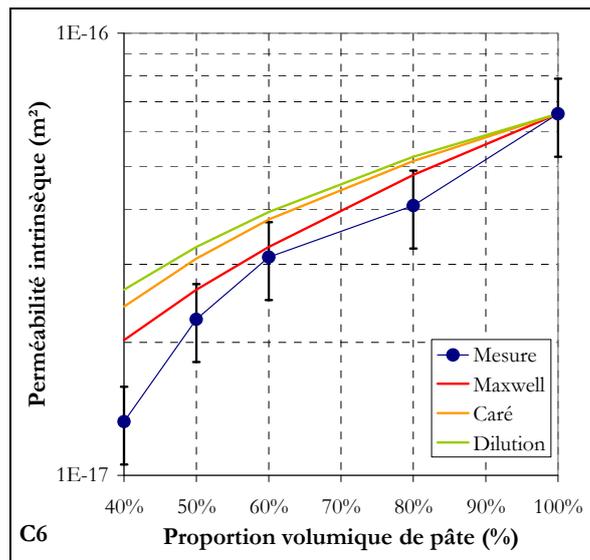


Figure III.31. Comparaison entre la perméabilité intrinsèque mesurée et celle calculée pour les mortiers de type C pour un rapport E/C=0,6

Ce troisième paramètre, consistant en l'ITZ, est introduit pour justifier l'évolution de la perméabilité en fonction de la proportion de pâte. Une diminution de la proportion de pâte induit une modification de la microstructure, généralement expliquée par la présence d'ITZ et par conséquent, la pâte dans les mortiers et les bétons devrait avoir des propriétés différentes de celles de la pâte pure. Or dans l'équation (III.10),  $K_0$  doit dépendre aussi de la proportion de pâte. Dans le cas du coefficient de diffusion des chlorures, Caré [CAR 03] a modifié la relation de Maxwell de façon à tenir compte de l'ITZ. Nous avons écrit cette relation pour le cas de la perméabilité (équation III.12).

$$K_0 = \left( 1 + \alpha \frac{p_{ITZ}}{p} \right) K_{100\%} \quad [m^2] \quad \text{III.12}$$

d'où :

$$K_{p\%} = \left( \frac{2p}{300 - p} \right) \left( 1 + \alpha \frac{p_{ITZ}}{p} \right) K_{100\%} \quad [m^2] \quad \text{III.13}$$

Dans l'expression (III.13),  $p_{ITZ}$  est la fraction volumique de l'ITZ dans le matériau et  $\alpha$  est un paramètre calé sur les données expérimentales et qui dépend des propriétés de l'ITZ.

$p_{ITZ}$  peut être évaluée en utilisant la distribution granulométrique des granulats et l'épaisseur de l'ITZ. Suivant la procédure développée par Lu et Torquato [TOR 92] et décrite par Garboczi et Bentz [GAR 97], la proportion d'ITZ est donnée par la relation (III.14).

$$p_{ITZ} = 1 - p_{agg} - ev(t_{ITZ}) \quad \text{III.14}$$

où  $p_{agg}$  est la proportion volumique de granulats dans le matériau,  $t_{ITZ}$  est l'épaisseur de l'ITZ et  $ev(t_{ITZ})$  est la proportion volumique de pâte sans ITZ. Les détails de calcul de  $p_{ITZ}$  sont donnés en Annexe F. Les proportions d'ITZ de nos mortiers sont estimées et données par le Tableau III.7. Pour ce calcul, l'épaisseur de l'ITZ est prise égale à  $30 \mu\text{m}$  [GAR 97].

Tableau III.7. Proportion volumique d'ITZ dans les mortiers

Proportion volumique de pâte de ciment (%)	Proportion volumique de l'ITZ dans le matériau (%)
100	0
80	19,9
60	30,6
50	29,3
40	25,4

Dans le cas des compositions B4, la présence d'ITZ ne semble pas expliquer la valeur de la perméabilité du B4-50 qui est beaucoup plus élevée que les autres compositions B4.

Pour les faibles proportions de pâte, quelques auteurs observent aussi une augmentation des propriétés de transfert lorsque la proportion de pâte est inférieure à 50 %. Dans le cas du coefficient de diffusion, Yang et al. [YAN 03] ont mesuré une augmentation du coefficient de diffusion pour des proportions de pâte inférieures à 50%, les auteurs expliquent ce phénomène par la percolation des ITZ. Winslow et al. [WIN 94] ont démontré par des simulations numériques que l'ITZ est nécessairement interconnectée pour des proportions de pâte inférieures à 50%. Cela dit, les résultats de Yang et al. [YAN 03] ne sont pas en accord avec d'autres études de la littérature. En particulier, Delgrave et al. [DEL 97] et Caré [CAR 03] ont observé que le coefficient de diffusion est principalement influencé par le ratio entre les propriétés de transfert de l'ITZ et celle de la pâte pure. Garboczi et al [GAR 95][GAR 96][GAR 97] montrent aussi que le coefficient de transfert (conductivité électrique dans leur cas) dépend surtout du rapport entre celui de la pâte de ciment et celui de l'ITZ. Les résultats qu'ils obtiennent avec leurs simulations numériques ne font pas apparaître de brusque variation du coefficient quand la proportion de pâte est inférieure à un certain seuil. En assimilant la perméabilité à la conductivité électrique, le modèle obtenu par Garboczi et al. [GAR 95] est donné par la relation (III.15).

$$K_{p\%} = \left[ 1 + a \left( 1 - \frac{P}{100} \right) + b \left( 1 - \frac{P}{100} \right)^2 \right] K_{100\%} \quad [\text{m}^2] \quad \text{III.15}$$

où a et b sont des paramètres dépendant du ratio entre la perméabilité de l'ITZ et celle de la pâte pure. Sur la Figure III.32, nous représentons les perméabilités calculées pour des ratios de 5 et 20 dans le but d'illustrer le fait que l'évolution de la perméabilité calculée en fonction de la

proportion de pâte est monotone. Pour les plus faibles proportions de pâtes donnant une percolation de l'ITZ aucune augmentation brusque n'est observée.

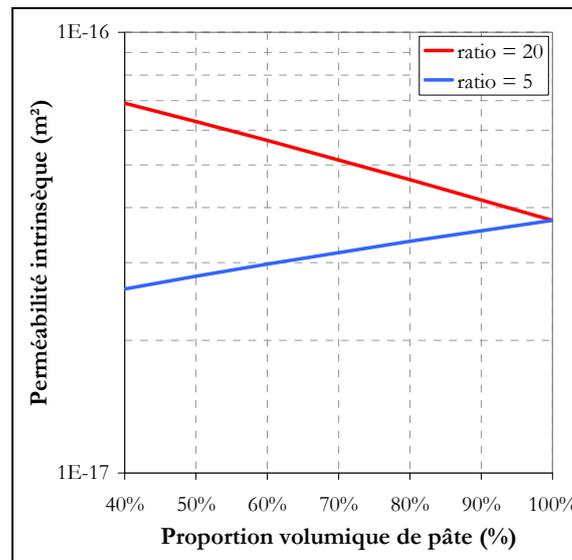


Figure III.32. Perméabilité calculée par le modèle de Garboczi [GAR 95]

Tous les arguments que nous venons d'avancer ne permettent pas de définir une perméabilité qui change brusquement avec la diminution du volume de pâte. L'effet observé sur la composition B4-50 peut dans notre cas être attribué à un problème de compactage. Cette observation s'accorde avec les résultats de porosité au mercure qui donne un pic plus grand et plus ouvert pour le mode principal, et les résultats de la porosité à l'eau qui donne une valeur plus grande par rapport à l'approximation faite par effet de dilution à partir de la composition à 100% de pâte.

#### ♦ Bilan

- La perméabilité au gaz des pâtes de ciment et des mortiers dépend de la microstructure de ces matériaux. Nous avons démontré que cette perméabilité s'estime très bien par une relation liant la porosité totale et le rayon critique de pores.
- Quand la proportion volumique de pâte de ciment dans le mortier varie, la perméabilité est bien estimée par le modèle de Maxwell en fonction de la perméabilité de la pâte du mortier, de la proportion de pâte et de la tortuosité qui est augmentée par l'introduction de sable.
- L'effet de l'ITZ sur les perméabilités n'apparaît pas pour nos mortiers car les points expérimentaux sont dans la majorité des cas, excepté pour la composition B4-50, en dessous de la courbe de Maxwell. Or, avec une ITZ, les points expérimentaux doivent être au dessus de cette courbe, comme le montre la courbe du modèle de Caré [CAR 03].

### III.7 Étude de la microstructure et perméabilité de bétons

Nous présentons ci-après les résultats des essais de caractérisation des trois bétons dont les compositions sont données en Chapitre II. Les bétons BAP2 et BO sont fabriqués avec les mêmes constituants. Le béton BAP2 ne contient pas de filler calcaire, mais il est fabriqué avec un ciment de type CEMII/B 42,5 contenant 20 à 35 % de calcaire.

#### III.7.1 Porosité totale

La Figure III.33 montre les porosités à l'eau et au mercure obtenues à un âge de 10 mois pour le BAP1 et de 7 mois pour le BAP2 et le BO. Les porosités à l'eau ont été réalisées sur trois échantillons par béton.

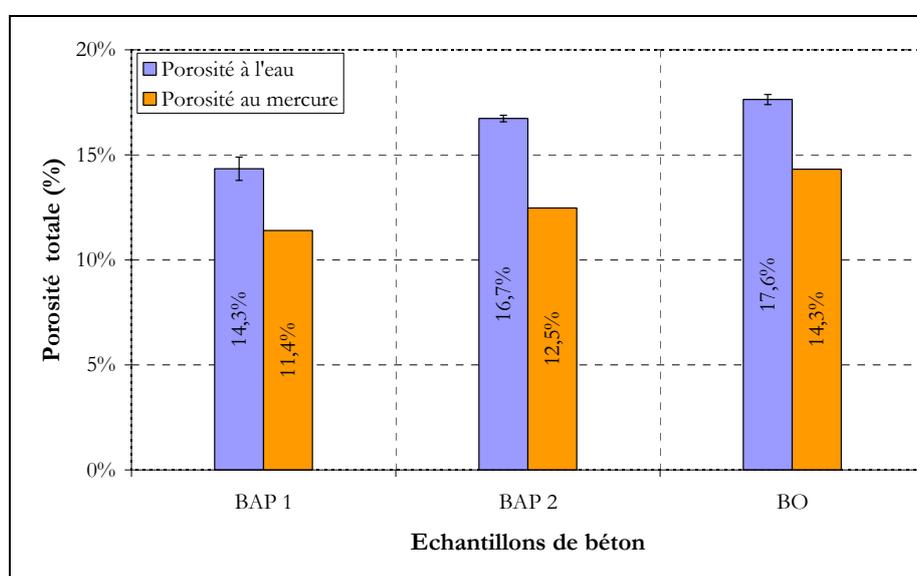


Figure III.33. Porosités totales des bétons

Comme nous l'avons observé pour les pâtes de ciment et les mortiers, les porosités au mercure sont plus faibles que les porosités à l'eau.

Les trois bétons possédant trois rapports E/C différents : 0,4 pour le BAP1, 0,6 pour le BAP2 et 0,65 pour le BO. Nous retrouvons ici le même effet du rapport E/C que celui observé précédemment sur les pâtes de ciment et les mortiers. La porosité augmente avec le rapport E/C.

Il faut noter que nos bétons sont très différents par leur composition, ainsi que le mode de mise en place. De ce fait, le pourcentage d'air que contiennent ces bétons n'est pas nécessairement le même. Il se peut que ce pourcentage d'air soit plus faible dans les BAP [ASS 04].

D'autre part, la différence de porosité entre les BAP et le BO se traduit par l'ajout d'addition minérale dans le BAP1 et l'utilisation d'un ciment contenant 20 à 35 % de calcaire pour le BAP2 ainsi qu'une quantité plus importante de superplastifiant dans les deux BAP. Le filler calcaire occupe une partie des vides intergranulaires et réduit les espaces qui constituent la porosité totale. De même, le superplastifiant aide à donner une meilleure défloculation du ciment, ce qui engendre une meilleure hydratation réduisant les espaces vides entre les grains. Par conséquent le BO qui ne contient pas ces deux éléments, possède une porosité supérieure à celles des BAP.

### III.7.2 Distribution de la taille de pores

L'étude de la répartition de la taille des pores menée sur les trois bétons a donné les résultats présentés par la Figure III.34.

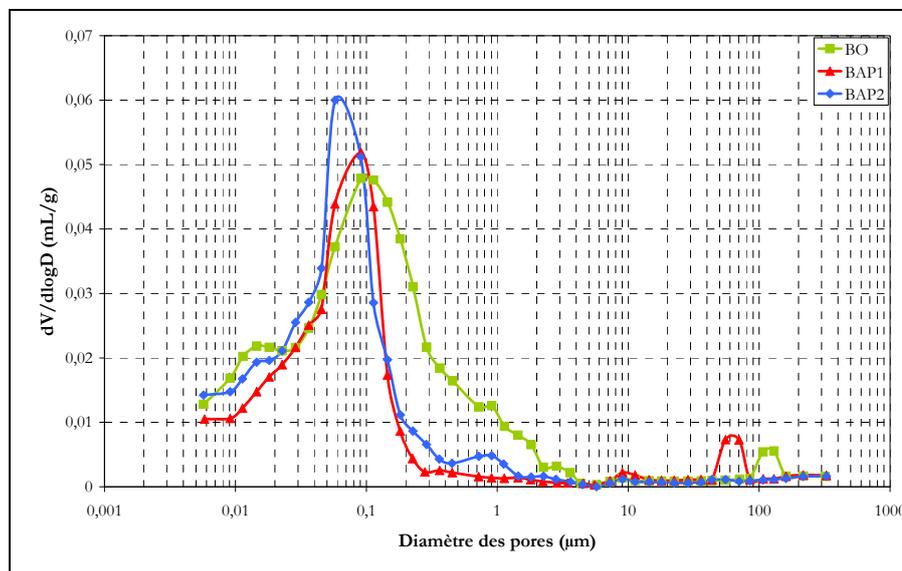


Figure III.34. Distribution de la taille des pores des bétons

Nous sommes en présence de bétons très différents les uns des autres de par leur composition. De ce fait, l'effet du rapport E/C est différent ici des cas précédents. Cela dit, entre les deux échantillons de bétons autoplaçants étudiés (BAP1 et BAP2), cet effet peut être représenté par la quantité de pores capillaires qui est plus faible pour le BAP1 dont le rapport E/C est de 0,4 contre un rapport de 0,6 pour le BAP2. Les deux BAP présentent des microstructures presque monomodales. L'échantillon de BO donne la plus grande taille de pores pour le mode principal qui est plus étalé que ceux des BAP. Cela est certainement dû au fort dosage en eau dans l'échantillon de BO (E/C=0,65).

Les deux BAP ont pratiquement le même diamètre du mode principal malgré la différence du rapport E/C. Cela peut être dû à la composition des deux bétons. Le BAP1 contient du filler calcaire dont le rapport massique par rapport au ciment est de 0,5. Le BAP2 ne contient pas

de filler calcaire sous forme d'addition minérale, mais il est fabriqué avec un ciment CEMII pouvant contenir 20 à 35 % de calcaire.

Pour ce qui est du superplastifiant, on retrouve le même effet que celui observé pour les pâtes de ciment et les mortiers. Plus on ajoute de superplastifiant au béton, plus la quantité de pores de diamètres compris entre 10 nm et 20 nm est réduite.

### III.7.3 Perméabilité au gaz

Les perméabilités intrinsèques des bétons étudiés ont été déterminées sur la base de trois essais par matériau. Elles sont données par le Tableau III.8 suivant :

*Tableau III.8. Perméabilité intrinsèques des bétons*

Échantillon	Perméabilité Intrinsèque $K_{int}$ ( $10^{-17}$ m <sup>2</sup> )
BO	$4,9 \pm 0,9$
BAP1	$0,7 \pm 0,1$
BAP2	$2,0 \pm 0,3$

Le béton ordinaire BO possède la perméabilité la plus élevée, cela est dû d'une part à sa porosité qui est la plus grande parmi les bétons, ainsi que la gamme de pores constituant le mode principal qui est assez étalée par rapport aux autres bétons. Pour les bétons autoplaçants, l'échantillon BAP1 donne une perméabilité plus petite que le BAP2. Il faut noter que les deux ont des modes principaux de pores plus ou moins identiques. La différence de perméabilité peut s'expliquer par la quantité de pores des modes principaux qui est plus importante pour le BAP2, lui conférant une plus grande perméabilité que le BAP1. Le matériau BAP2 présente aussi un mode de pores aux alentours de 1  $\mu$ m que le BAP1 ne possède pas, ce qui peut aussi justifier cet excès de perméabilité. La Figure III.35 donne l'évolution de la perméabilité en fonction de la porosité à l'eau des trois matériaux testés. Nous retrouvons ici le même effet constaté pour les pâtes de ciment et les mortiers, c'est-à-dire que la porosité totale ne permet pas, à elle seule, de définir la perméabilité de nos bétons. Nous avons alors étudié l'évolution de cette perméabilité en fonction du produit de la porosité et du carré du rayon critique de pores comme le montre la Figure III.36. Nous pouvons alors observer le même effet que celui constaté pour les pâtes de ciment. La perméabilité des bétons dépend à la fois de la porosité à l'eau et du rayon critique des pores.

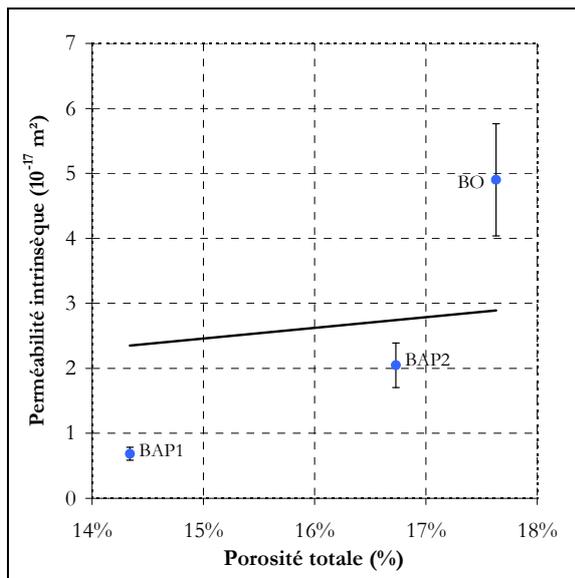


Figure III.35. Évolution de la perméabilité des bétons en fonction de la porosité à l'eau

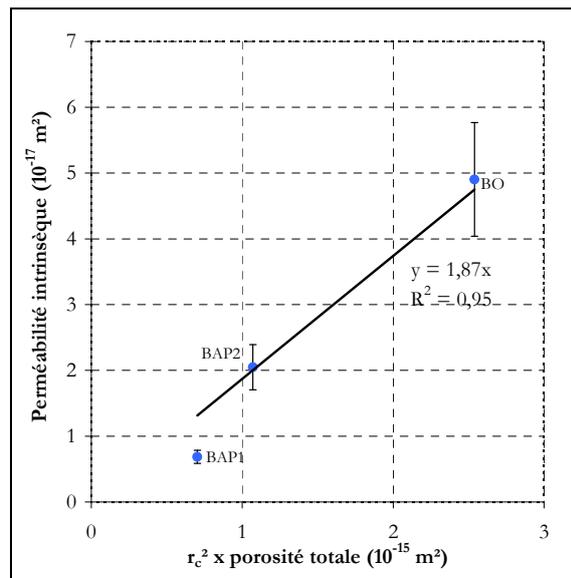


Figure III.36. Évolution de la perméabilité des bétons en fonction de la porosité à l'eau et du rayon critique des pores

### III.8 Conclusion

Au cours de cette campagne expérimentale, nous avons étudié différents types de matériaux cimentaires, allant de la pâte de ciment pure et modifiée, en passant par plusieurs mortiers présentant des compositions différentes ainsi que plusieurs rapports volumiques pâte/sable, et finissant par l'étude de trois bétons dont un ordinaire et deux autoplaçants.

Nous avons étudié la maturité des pâtes de ciment et des mortiers pour un âge situé entre 10 et 14 mois à travers le degré d'hydratation. Ce dernier étant calculé à l'aide d'une procédure qui a été validée dans le passé [LOU 96][MOU 03][OMI 06] pour des pâtes de ciment, et qui donne des résultats corrects pour les nôtres. L'utilisation de cette procédure sur des mortiers en modifiant sa forme mathématique afin qu'elle tienne compte du sable, de l'addition et du superplastifiant donne des résultats moins cohérents que les précédents. Cela nous a poussé à nous poser des questions notamment sur l'état de carbonatation de nos mortiers au moment où nous pratiquons les essais d'ATG. Nous avons donc proposé une méthode de calcul tenant compte de la portlandite carbonatée en nous appuyant sur les courbes de perte de masse obtenues par ATG.

Les résultats obtenus nous ont permis d'étudier l'influence des différents paramètres entrant dans la composition de nos matériaux et de définir leur influence sur les propriétés microstructurales ainsi que sur la perméabilité intrinsèque au gaz.

Une corrélation faite entre la perméabilité au gaz, la porosité totale ainsi que la taille critique des pores, nous a permis de démontrer que la porosité à elle seule ne constitue pas un élément

suffisant pour la définition de la perméabilité. C'est plutôt cette porosité combinée au carré du rayon critique de pores qui définissent la perméabilité d'un matériau. C'est le cas des modèles analytiques de la littérature, notamment ceux développés au LEPTIAB [AIT 99][AIT 02][AMI 05].

Nous avons aussi vu que le passage de la perméabilité de la pâte à celle d'un mortier est bien estimé par le modèle de Maxwell [DOR 00]. Ce modèle calcule la perméabilité d'un mortier en fonction de la perméabilité de la pâte qu'il contient et de sa proportion dans le mortier. Ce modèle peut très bien être utilisé pour la prédiction de la perméabilité des bétons.

Les résultats obtenus pour la porosité à l'eau et au mercure, la distribution de la taille des pores, la perméabilité au gaz ainsi que le degré d'hydratation nous servent de base pour construire certains modèles du chapitre suivant.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser dans un premier temps au calcul de la perméabilité par les modèles analytiques (Katz–Thompson et LEPTIAB), ces modèles utilisent les résultats de la porosimétrie au mercure et à l'eau. Nous proposons ensuite un modèle de réseau de capillaires basé sur une analyse statistique de la distribution de la taille des pores obtenus par porosimétrie au mercure, la perméabilité est calculée alors dans un réseau généré numériquement par l'application de la loi de Poiseuille. Nous proposons ensuite une modélisation de la microstructure basée sur des empilements réguliers de sphères censées représenter les grains de ciment. Les propriétés des sphères ainsi que celles des empilements sont déterminées en fonction des paramètres de formulation d'une pâte de ciment (rapport E/C, densité du ciment et sa surface spécifique). Le calcul de la perméabilité dans les structures obtenue se fait par des méthodes de type éléments finis. Ce calcul nous permettra de définir une relation empirique entre la perméabilité et les paramètres de formulation. Pour finir, nous étudierons le modèle de génération de microstructure numérique CemHyd3D [BEN 97]. Le calcul de la perméabilité se fait à l'aide d'un code de calcul de type volumes finis que nous avons développé.

Les perméabilités obtenues pour ces modèles seront comparées entre elles et à la perméabilité mesurée expérimentalement dans le but de valider notre modèle.



## Chapitre IV

# Modélisation de la microstructure et de la perméabilité au gaz à partir des paramètres de formulation

---

### IV.1 Introduction

Il existe des modèles permettant de calculer la perméabilité d'un matériau cimentaire en se basant sur ses propriétés microstructurales. Ce type de modèles considère une simplification de la microstructure, définie dans la majorité des cas par la caractérisation du réseau poreux (porosimétrie au mercure), en un réseau de tubes cylindriques de rayons connus, puis se base sur des lois simples telles que la loi de Poiseuille ou Darcy pour le calcul de la perméabilité.

D'autres modèles [BRE 91][BEN 95][PIG 03], se basent sur les caractéristiques de formulation d'un matériau cimentaire (pâte de ciment dans la majorité des cas) pour construire une microstructure de celui-ci. Une fois cette microstructure définie, la perméabilité au gaz peut être calculée de différentes façons, éventuellement par simulation numérique d'un écoulement à travers la microstructure.

Jusque là, nous n'avons rencontré aucun modèle permettant de prédire la perméabilité d'un matériau cimentaire en se basant essentiellement sur les paramètres de formulation et les propriétés physiques des constituants. Le but de ce chapitre est de proposer un modèle dans ce sens, et de le comparer aux autres modèles ainsi qu'aux résultats expérimentaux.

La perméabilité que nous sommes susceptibles d'obtenir se calcule de différentes manières. Pour commencer nous allons calculer cette perméabilité en utilisant des modèles se basant sur la distribution de la taille des pores des matériaux étudiés dans le chapitre 3. Ensuite nous

allons nous orienter vers un calcul de la perméabilité dans des microstructures simulées numériquement. Les microstructures étudiées sont obtenues de trois manières différentes.

La première consiste à s'appuyer sur la distribution de la taille de pores afin de reproduire une microstructure sous forme d'un réseau de pores cylindriques. Cette simulation utilise une répartition gaussienne de la taille de pores calée sur les courbes de porosimétrie au mercure. La perméabilité est ensuite calculée selon le modèle proposé par Ye et al. [YE 06].

La seconde est basée sur des empilements réguliers de grains de ciment de taille identique à l'état anhydre. Cette taille des grains, supposée être la taille moyenne des grains, est calculée à partir de la densité et la surface spécifique du ciment. Il s'agit d'une représentation simplifiée et idéalisée de la morphologie et de la taille des grains de ciment. L'hydratation est simulée en se basant sur le bilan volumique d'hydratation ainsi que le degré d'hydratation du ciment. La distance entre ces grains est calculée grâce aux paramètres d'entrée qui sont le rapport E/C ainsi que le rayon des grains de ciment anhydre. Au cours de cette étude, nous considérons différents cas d'empilement de grains, en partant d'un empilement cubique ou cubique centré qui restent des cas assez simples, à d'autres plus compliqués. Dans la littérature, les empilements de type ABA ou encore ABC, que nous expliquons dans ce chapitre, sont souvent rencontrés. La complexification de ces empilements permet d'obtenir des microstructures dont la tortuosité est de plus en plus élevée.

Dans les différentes structures obtenues, nous procédons à la résolution des équations de Stokes afin de calculer la vitesse de sortie du fluide qui nous permet de définir la perméabilité de notre milieu.

Pour finir, une dernière microstructure est générée en utilisant le logiciel CEMHYD3D du NIST développé par Bentz et al. [BEN 97]. La perméabilité à l'air est calculée après résolution des équations de Stokes dans la structure générée.

## **IV.2 Estimation de la perméabilité à partir d'un réseau de capillaires**

Dans ce qui suit, nous utilisons plusieurs modèles permettant de calculer la perméabilité d'un matériau en se basant sur les résultats de porosimétrie au mercure dans un premier temps, puis nous étudions la perméabilité d'une structure générée à partir de la composition du matériau (pâte de ciment).

### **IV.2.1 Calcul analytique de la perméabilité d'un réseau déduit de la PIM**

Nous souhaitons ici confronter trois modèles analytiques de perméabilité utilisant les résultats de la porosimétrie au mercure : Katz–Thompson (expression IV.1) et LEPTIAB-99 (expression IV.2) et LEPTIAB-05 (expression IV.3). Les différents paramètres intervenant dans ces deux modèles sont définis dans le Chapitre I- § I.4.4.1.

$$K_{\text{INT}} = \frac{4}{226\tau} r_c^2 \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.1}$$

$$K = \sum_{j=1}^N e^{6\xi_j^2} \frac{\varepsilon_{p_j} r_{p_{mj}}^2}{8} \quad \text{IV.2}$$

$$K = \frac{\delta\varepsilon_p}{24\tau^2} r_n^2 \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.3}$$

Le modèle Katz–Thompson se base sur une analyse des données de porosimétrie au mercure, et utilise le rayon critique de pores, c'est-à-dire celui qui correspond au mode principal, pour le calcul de la perméabilité du matériau. Le modèle LEPTIAB-99 se base sur une distribution de type log-normal de la taille des pores calée sur les données de porosimétrie au mercure. Le modèle LEPTIAB-05 se base aussi sur la distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure. À la différence du modèle Katz–Thompson qui ne considère qu'un seul mode de pore (modèle monomodal), les modèles LEPTIAB incluent les différents modes de taille de pores contenus dans le matériau (modèle polymodal). Les modèles Katz–Thompson et LEPTIAB-05 nécessitent la connaissance de la tortuosité «  $\tau$  » du matériau. Cette dernière est estimée par la relation de Carniglia [CAR 86] donnée par l'expression (IV.4) en fonction de la porosité totale  $\varepsilon_p$  du matériau.

$$\tau = 2,23 - 1,13 \cdot \varepsilon_p \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.4}$$

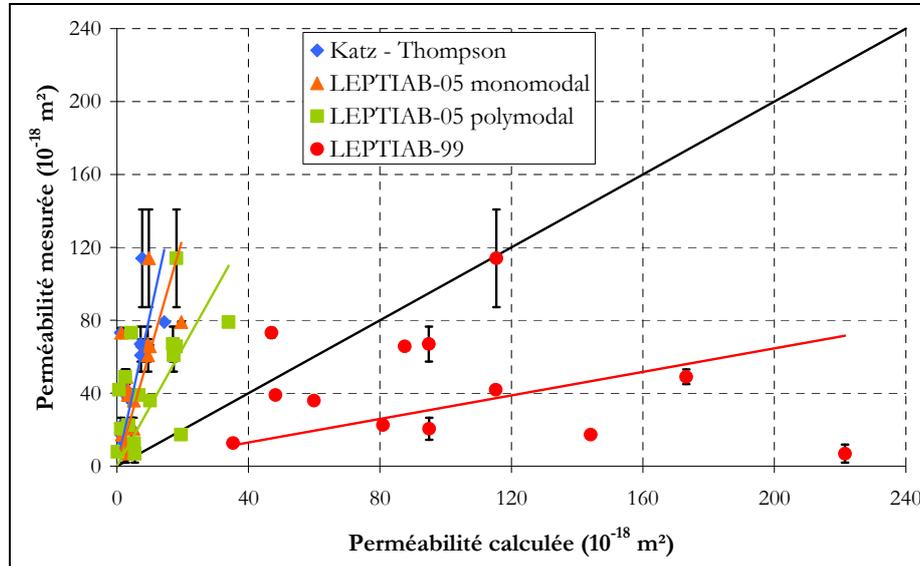


Figure IV.1. Évolution de la perméabilité mesurée en fonction de la perméabilité calculée des pâtes de ciments

Les résultats obtenus pour ces modèles sont représentés sur la Figure IV.1. Nous constatons que les modèles Katz–Thompson et LEPTIAB-05 donnent des perméabilités plus faibles que les perméabilités mesurées. D'abord, nous comparons le modèle Katz–Thompson au modèle LEPTIAB-05 monomodal. Dans le modèle LEPTIAB-05 monomodal, nous considérons une seule taille de pores donnée par le rayon critique obtenue par porosimétrie au mercure.

Le modèle Katz–Thompson utilise lui aussi le même rayon critique. Ces deux modèles donnent des résultats assez proches certainement à cause de leur caractère monomodal commun. Le modèle LEPTIAB-05 polymodal prenant en compte tous les modes de pores présents dans les pâtes étudiées et détectables par porosimétrie au mercure, donne des perméabilités qui se rapprochent le plus des mesures expérimentales. Le modèle LEPTIAB-99 donne quant à lui des perméabilités supérieures aux perméabilités mesurées. Cet excès de perméabilité peut être dû à la non prise en compte de la tortuosité et de la constrictivité du réseau poreux du matériau.

### IV.2.2 Calcul numérique de la perméabilité d'un réseau déduit de la PIM

Nous présentons ici une étude de la perméabilité de réseau construit numériquement. La génération du réseau de tube capillaire se fait à l'aide d'un code développé au LEPTIAB par Gendron et al. [GEN 09], avec pour donnée d'entrée une distribution de la taille des pores déduite de la porosimétrie au mercure.

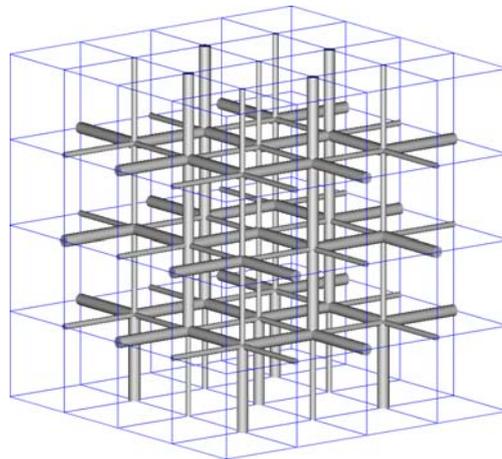


Figure IV.2. Réseau numérique de pores capillaires.

Pour commencer, la distribution de la taille des pores est approchée par une loi statistique de type gaussien callée sur chaque mode poral. Si plusieurs modes existent, la distribution finale sera obtenue par addition des gaussiennes des différents modes. De cette distribution statistique, nous obtenons les paramètres relatifs à chaque mode de pores et qui sont la moyenne et l'écart type. Ces paramètres servent à générer un réseau de tubes capillaires suivant une répartition normale. Cette opération nécessite, en plus des paramètres précédents, les dimensions minimale et maximale des pores qui bornent la gaussienne de chaque mode poral ainsi que la porosité totale mesurée pour les matériaux étudiés. Cette porosité sert à fixer la distance entre deux nœuds consécutifs, elle conditionne la proportion de capillaires dans le cube contenant le réseau de pores. En d'autres termes, les dimensions du réseau se déterminent afin que ce dernier ait la même porosité que le matériau réel.

La Figure IV.3 représente l'approximation d'une distribution de taille de pores par une combinaison de deux lois gaussiennes.

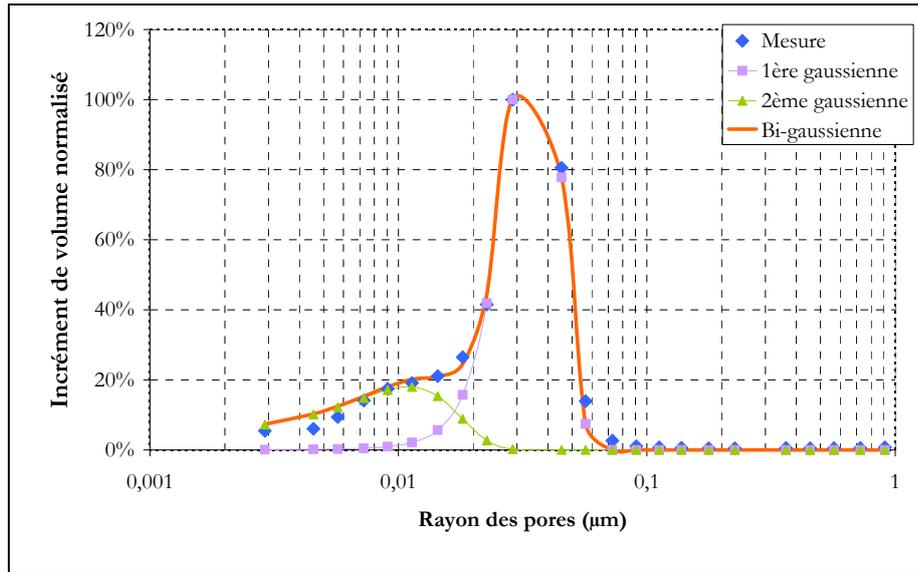


Figure IV.3. Approximation de la distribution de la taille de pores par une combinaison de distributions gaussiennes

Les paramètres obtenus pour les matériaux étudiés sont donnés par le Tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1. Paramètres des distributions bi-gaussiennes des tailles de pores des matériaux étudiés

Échantillon	1 <sup>er</sup> mode de taille de pores					2 <sup>ème</sup> mode de taille de pores				
	Moyenne (nm)	Rayon min (nm)	Rayon max (nm)	Écart type (nm)	Proportion n (%)	Moyenne (nm)	Rayon min (nm)	Rayon max (nm)	Écart type (nm)	Proportion n (%)
A6-100	48	12	90	12	60	30	12	45	5	40
A4-100	36	6	75	9	85	11	3	30	6	15
B6-100	45	3	90	14	61	116	9	227	35	39
B4-100	28	12	45	5	91	15	3	45	8	9
C6-100	40	3	90	12	79	12	3	30	6	21
PCM33	37	9	72	8	70	17	3	57	9	30
PCM42	48	6	113	13	79	18	3	57	8	21
PCM50	50	3	113	15	74	16	3	57	8	26
A6-50	40	3	90	13	81	11	3	29	6	19
A4-50	50	3	113	19	92	13	3	24	4	8
B6-50	48	11	91	11	58	70	3	226	51	42
B4-50	36	7	73	8	90	60	3	362	80	10
C6-50	35	11	56	7	61	45	3	180	40	39
BO	50	3	182	30	91	6	3	14	3	9
BAP1	43	3	113	20	91	20	3	91	25	9
BAP2	36	3	72	11	78	7	3	45	10	22

Dans notre cas, le réseau de capillaires est obtenu en disposant d'une façon aléatoire à l'intérieur d'un volume cubique un certain nombre de tubes correspondant à chaque mode avec les proportions adéquates. Le réseau ainsi généré contient au total 1000 nœuds reliés par 2700 capillaires.

La perméabilité du réseau généré est calculée par une résolution numérique du système obtenu comme suit :

- Pour chaque capillaire situé entre deux nœuds  $i$  et  $j$  dont la longueur  $d_{ij}$  et le rayon  $r_{ij}$ , on associe une conductivité hydraulique  $g_{ij}$  (expression IV.5)

$$g_{ij} = \frac{\pi r_{ij}^4}{8d_{ij}} \quad [m^3] \quad \text{IV.5}$$

- En appliquant la loi de poiseuille, le débit  $Q_{ij}$  dans chaque capillaire (expression IV.6) peut être calculé en fonction des pressions appliquées à ses bornes (aux nœuds  $i$  et  $j$ ).

$$Q_{ij} = g_{ij} \frac{\Delta P_{ij}}{\mu} \quad [m^3/s] \quad \text{IV.6}$$

où  $\mu$  en (Pa·s) est la viscosité du fluide et  $\Delta P_{ij} = P_i - P_j$  en (Pa) la différence de pression entre les nœuds  $i$  et  $j$ .

- En considérant l'écoulement d'un fluide incompressible, le débit est conservé en chaque nœud du réseau. Cela veut dire que si l'on considère un nœud  $i$  avec tous ses nœuds voisins  $j$ , la conservation du débit est donnée par l'expression (IV.7).

$$\sum_j Q_{ij} = 0 \quad \text{IV.7}$$

- L'écriture de la conservation de débit en chaque nœud permet d'obtenir un système d'équations sur les pressions aux nœuds. Ce système est linéaire et sa forme est donnée par l'expression (IV.8).

$$G \cdot P = P_{CL} \quad \text{IV.8}$$

où  $G$  est une matrice carrée des conductivités hydrauliques des capillaires,  $P$  est le vecteur inconnu représentant le champ de pression et  $P_{CL}$  est le vecteur contenant les conditions aux limites.

- Sur deux facettes opposées du réseau, nous appliquons un gradient de pression  $\Delta P$ , et une condition d'étanchéité sur le contour (Figure IV.4).
- La connaissance du champ de pression en chaque nœud permet de calculer les débits  $Q_{ij}$  à la sortie de chaque capillaire. Nous pouvons alors calculer un débit «  $Q$  » en sortie du réseau qui est égal à la somme des débits élémentaires sortants. La perméabilité intrinsèque du réseau est calculée directement avec la loi de Darcy (expression IV.9)

$$K = \frac{L \cdot Q \cdot \mu}{A \cdot \Delta P} \quad [m^2] \quad \text{IV.9}$$

où  $L$  en (m) est l'épaisseur du cube contenant le réseau dans le sens de parcours du débit,  $\Delta P = P_{\text{amont}} - P_{\text{aval}}$  est le gradient de pression aux borne du réseau et  $A$  en ( $\text{m}^2$ ) la surface de la section de sortie du réseau (cube).

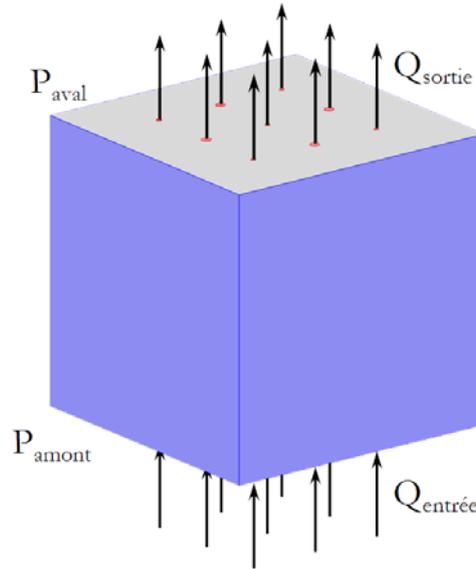


Figure IV.4. Conditions aux limites appliquées au réseau de capillaires.

Le Tableau IV.2 donne les résultats des calculs obtenus pour chaque matériau avec des porosités totales obtenues par porosimétrie à l'eau et au mercure.

Tableau IV.2. Perméabilités calculées et celles mesurées pour les matériaux étudiés

Échantillon	Porosité totale à l'eau (%)	Porosité totale au mercure (%)	Réseau simulé avec la porosité à l'eau		Réseau simulé avec la porosité au mercure		Perméabilité mesurée ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )
			Perméabilité Calculée ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	Écart type (%)	Perméabilité Calculée ( $10^{-18} \text{ m}^2$ )	Écart type (%)	
A6-100	43,9	23,8	35,4	7,6	17,3	8,0	$79,0 \pm 0,4$
A4-100	34,0	15,5	18,2	5,2	6,1	3,3	$41,9 \pm 2,1$
B6-100	36,5	27,9	102,4	5,8	72,5	11,1	$60,8 \pm 8,9$
B4-100	28,7	17,4	7,3	2,8	3,7	2,8	$12,7 \pm 0,4$
C6-100	37,7	28,3	23,6	5,7	16,0	8,9	$65,7 \pm 0,7$
PCM33	25,3	19,8	1,0	6,2	1,0	6,2	$39,0 \pm 2,0$
PCM42	33,4	19,9	3,1	2,8	2,1	2,9	$67,0 \pm 9,6$
PCM50	36,1	32,0	3,0	7,8	3,0	7,8	$114,0 \pm 26,8$
A6-50	23,1	19,8	15,0	11,1	14,4	8,3	$36,0 \pm 1,4$
A4-50	18,0	13,0	13,3	4,5	12,1	4,4	$7,8 \pm 0,1$
B6-50	18,1	17,4	18,1	7,6	17,4	6,0	$17,3 \pm 0,4$
B4-50	16,3	12,6	7,5	5,0	7,6	6,9	$73,2 \pm 2,6$
C6-50	20,3	18,0	16,5	11,2	8,9	3,9	$22,6 \pm 0,3$
BO	17,6	14,3	14,6	13,1	14,3	11,6	$49,0 \pm 8,6$
BAP1	14,3	11,4	11,6	21,4	11,0	9,5	$6,9 \pm 1,0$
BAP2	16,7	12,5	5,5	9,5	5,7	10,1	$20,5 \pm 3,4$

Les simulations sont faites avec la porosité à l'eau et au mercure, car cette dernière ne permet pas de capter toute la porosité d'un matériau. C'est pour cela que nous utilisons les deux porosités afin de comparer les résultats obtenus.

Nous avons comparé les perméabilités calculées aux perméabilités obtenues expérimentalement. La Figure IV.5 montre que pour la plupart des matériaux étudiés, la perméabilité mesurée est supérieure à la perméabilité calculée à l'exception de la composition B6-100 qui présente une distribution bimodale de taille de pores.

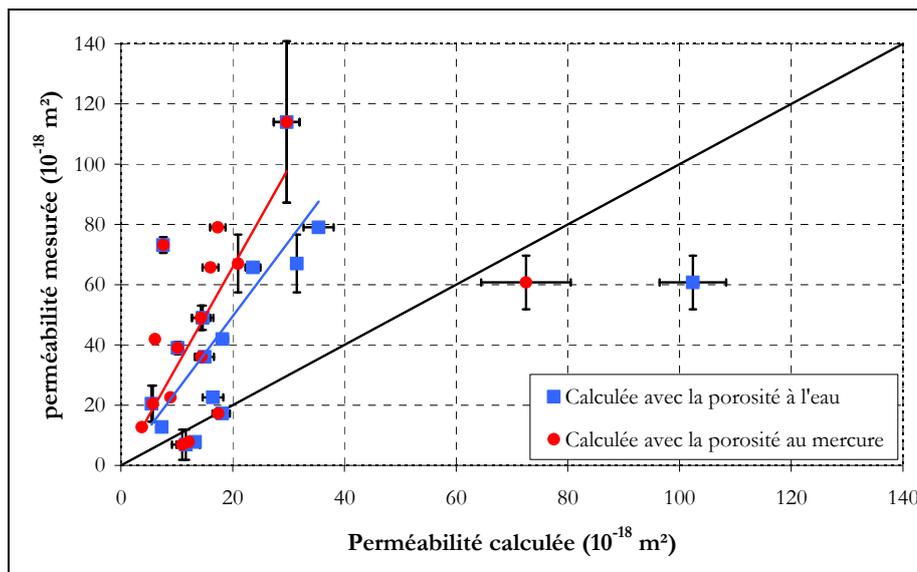


Figure IV.5. Comparaison entre perméabilité mesurée sur les matériaux étudiés et celle calculée sur des réseaux de tubes capillaires équivalents

Nous remarquons que les perméabilités obtenues avec la porosité à l'eau sont plus proches des mesures expérimentales.

Un tel réseau ne permet pas d'obtenir la valeur expérimentale de la perméabilité, mais il y a une assez bonne corrélation entre les perméabilités mesurées expérimentalement et celles calculées sur ce type de réseau. Le fait d'avoir cet écart entre les perméabilités mesurées et celles calculées nous permet de dire que le réseau de pores est insuffisamment approché par la distribution statistique choisie.

### IV.2.3 Analyse

Cette modélisation se base sur une représentation simple de la microstructure sous forme d'un réseau de capillaires basée sur des résultats de porosimétrie au mercure.

Les modèles LEPTIAB-05 monomodal et Katz-Thompson donnent des résultats très proches. Le modèle LEPTIAB-05 polymodal donne des perméabilités plus proches des perméabilités mesurées, Le modèle LEPTIAB-99 donne des perméabilités supérieures aux

mesures expérimentales. Cela veut dire que la prise en compte de tous les modes présents dans les matériaux permet, en incluant une tortuosité et une constrictivité, de mieux estimer sa perméabilité. Les perméabilités de ces modèles se corrélaient bien avec les mesures expérimentales. Le modèle de réseau de capillaires donne lui aussi une perméabilité bien corrélée avec les mesures expérimentales. Cela dit, les valeurs obtenues par les différents modèles étudiés dans cette partie donnent des perméabilités plus faibles que les valeurs mesurées expérimentalement.

Dans la suite de ce travail, nous démontrons que cette représentation peut aussi se baser sur d'autres paramètres d'entrée et utilise, à la place de la porosimétrie au mercure, les propriétés de la pâte de ciment étudiée.

#### IV.2.4 Obtention d'un réseau de pores à partir de la composition

Ce type de microstructure se présente sous forme d'empilement de sphères représentant les grains de ciment. À partir de cette représentation simplifiée, nous proposons un moyen de représenter le réseau poreux par un réseau de capillaires cylindriques en nous basant sur les propriétés de formulation d'une pâte de ciment.

Les données d'entrée utilisées pour construire cette structure sont le rapport E/C, la densité du ciment «  $\rho_C$  » ainsi que sa surface spécifique Blaine «  $S_{p,Blaine}$  ». Le rayon du grain anhydre  $r_C$  ainsi que son volume  $V_C$  sont calculés comme suit, en considérant le grain de forme sphérique :

$$r_C = \frac{3}{4 \cdot S_{p,Blaine} \cdot \rho_C} \quad [m] \quad \text{IV.10}$$

$$V_C = \frac{4}{3} \pi \cdot r_C^3 \quad [m^3] \quad \text{IV.11}$$

Le rayon du grain hydraté  $r_H$  est le même pour tous les empilements étudiés. Il est calculé en utilisant le bilan volumique d'hydratation  $\tau_H$  qui dépend du degré d'hydratation  $\alpha_H$  ainsi que de la contraction Le Chatelier. Ce rayon est donné par l'expression (IV.12) :

$$r_H = \sqrt[3]{\tau_H} \times r_C \quad [m] \quad \text{IV.12}$$

Nous considérons un empilement cubique simple de sphères représentant les grains de ciment. La distance entre les grains notée « h » est calculée à partir des données du problème. Cette même distance, donnée par l'expression (IV.13), constitue la dimension de la cellule élémentaire donnée par la Figure IV.6 choisie pour ce type d'empilement.

$$h = \left[ \frac{4}{3} \pi \left( 1 + \frac{E}{C} \cdot \rho_c \cdot 10^{-3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \cdot r_c \quad [m] \quad \text{IV.13}$$

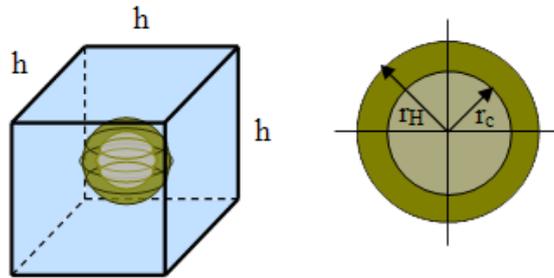


Figure IV.6 Cellule élémentaire de l'empilement cubique

En considérant après hydratation que les grains de ciment se chevauchent, ce qui se vérifie par le calcul du rayon du grain hydraté, il en résulte une pénétration des grains les uns dans les autres. Une vue globale de l'empilement des grains anhydres et hydratés est donnée respectivement par la Figure IV.7 et la Figure IV.8.

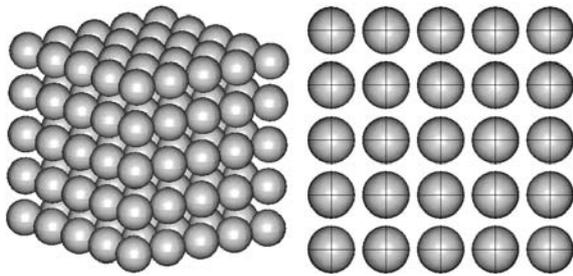


Figure IV.7 Empilement cubique de grains de ciment anhydres.

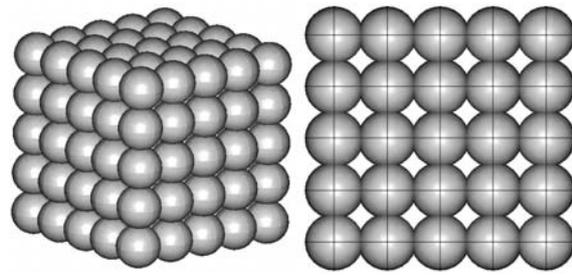


Figure IV.8 Empilement cubique de grains de ciment hydratés.

De ce fait nous pouvons calculer le rayon des pores à l'aide du schéma de la Figure IV.9. Ce rayon des pores est donné par l'expression (IV.14)

$$r_p = \sqrt{\frac{1}{\pi} \cdot \left[ h^2 - 4 \times \left( \frac{a \times h}{2} + \frac{\theta}{2} r_H^2 \right) \right]} \quad [m] \quad \text{IV.14}$$

Où :

$$a = \sqrt{r_H^2 - \frac{h^2}{4}} \quad \alpha = \cos^{-1} \left( \frac{h}{2 \cdot r_H} \right) \quad \theta = \frac{\pi}{2} - 2 \cdot \alpha$$

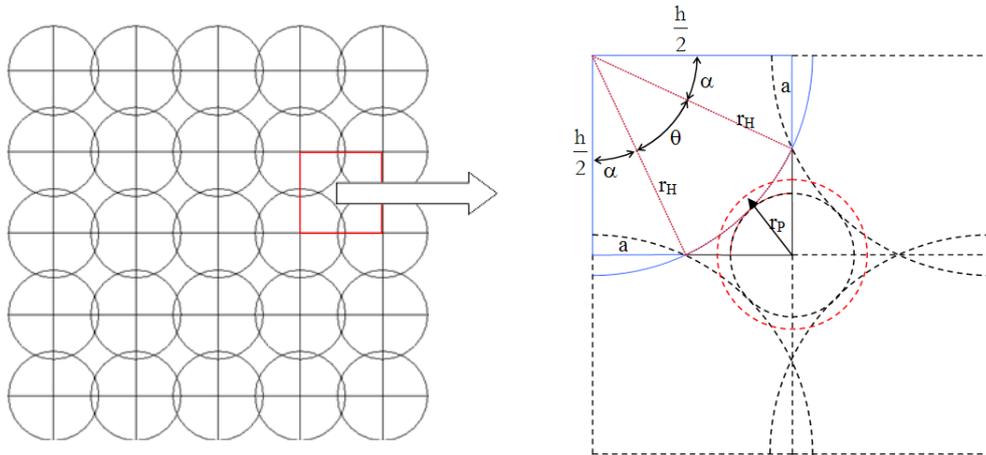


Figure IV.9 Décomposition en 2D de l'empilement mettant en évidence les frontières grains/pores.

Une représentation 3D de l'espace poreux entre les grains est donnée par la configuration de la Figure IV.10. Cette configuration nous montre que la porosité totale peut être décomposée en deux formes principales dont des sphères de rayon  $r_{\text{sph}}$  (expression IV.15) ; reliées entre elles par un réseau de tubes cylindriques dont le rayon est égal à  $r_p$  comme montré par la Figure IV.11.

$$r_{\text{sph}} = \frac{h}{\sqrt{2}} - \left[ r_H^2 - \frac{h^2}{4} \right] \quad [\text{m}] \quad \text{IV.15}$$

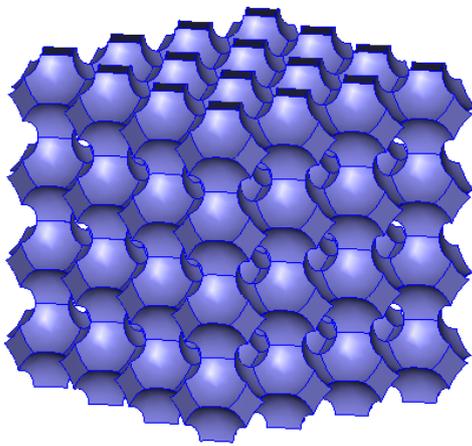


Figure IV.10 Réseau de pores résultant d'un empilement cubique.

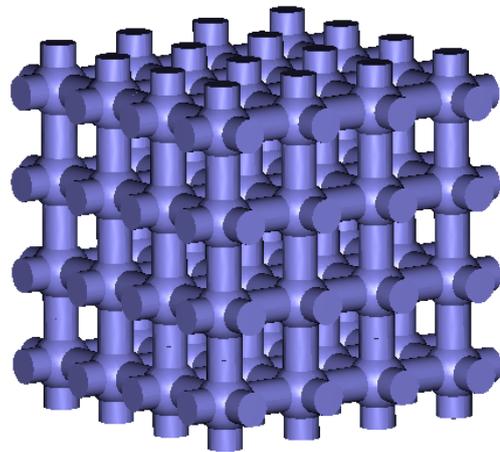


Figure IV.11 Simulation du réseau de pores résultant d'un empilement cubique.

La porosité d'un tel système est obtenue avant hydratation par l'expression (IV.16) et après hydratation par l'expression (IV.17) :

$$\varepsilon_0 = \left[ 1 - \frac{4}{3} \pi \times \frac{r_C^3}{h^3} \right] \times 100 \quad [\%] \quad \text{IV.16}$$

$$\varepsilon_f = \left[ 1 - \frac{4}{3} \pi \times \frac{r_H^3}{h^3} \right] \times 100 \quad [\%] \quad \text{IV.17}$$

À partir de l'expression (IV.13) donnant la distance entre les grains en fonction de leur rayon anhydre, nous constatons que le rapport  $r_C/h$  est fonction uniquement du rapport E/C, ce qui nous donne une porosité avant hydratation  $\varepsilon_0$  ne dépendant que du rapport E/C. Aussi le rapport  $r_H/h$  s'écrit en fonction du rapport E/C et du degré d'hydratation, il en est de même pour la porosité obtenue après hydratation  $\varepsilon_f$  qui ne dépend que du rapport E/C et du degré d'hydratation.

Nous nous proposons d'étudier l'évolution du rayon des pores  $r_p$  en fonction de la surface spécifique «  $S_p$  » injectée dans le modèle, pour différents rapports E/C (relation IV.14). Ce résultat est représenté par la Figure IV.12. Nous utilisons les rapports E/C des pâtes de ciment étudiées en Chapitre III. Nous comparons ensuite les rayons que nous obtenons aux rayons critiques des différentes pâtes afin de proposer une correction sur la surface spécifique pour estimer le mieux le rayon des pores.

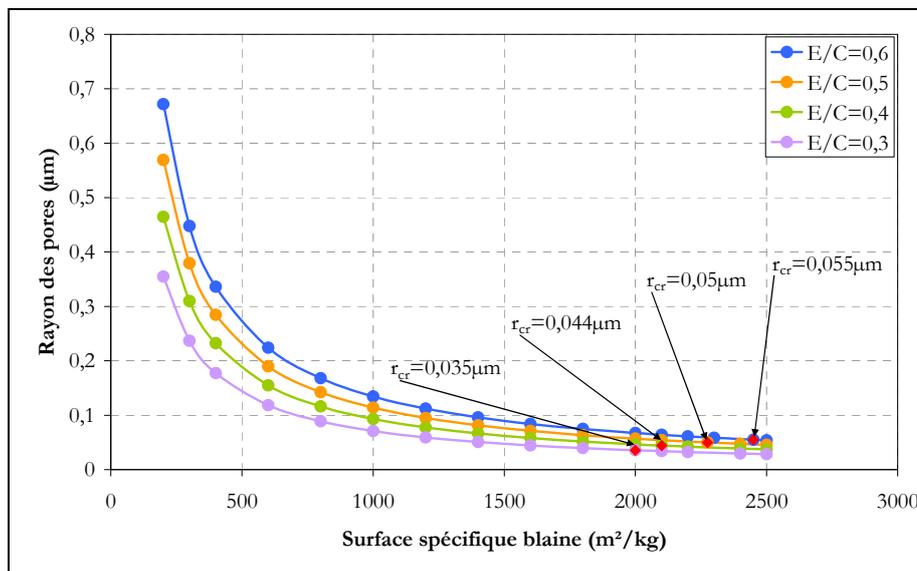


Figure IV.12 Évolution du rayon de pores en fonction de la surface spécifique.

Les rayons des pores correspondant aux rayons critiques sont obtenus pour des surfaces spécifiques comprises entre 2000 et 2450 m²/kg. Ces valeurs sont plus grandes que celle du ciment réel qui est de l'ordre de 400m²/kg. Nous proposons alors d'apporter une correction sur la surface spécifique en fonction des valeurs trouvées de celle-ci. Nous lui appliquons alors un coefficient correcteur «  $c$  », ce dernier est calculé à partir des surfaces spécifiques  $S_p(E/C)$

donnant les rayons critiques des pores ainsi que la surface spécifique blaine du ciment  $S_{p,Blaine}$ . Il est donné par l'expression (IV.18).

$$c = \frac{\sum S_p(E/C)}{4 \cdot S_{p,Blaine}} \quad \text{IV.18}$$

Le calcul donne un coefficient  $c=5,5$  correspondant à une surface spécifique corrigée  $S_p=2206 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Nous avons calculé les rayons de pores critiques en utilisant cette surface spécifique corrigée et nous l'avons comparé aux valeurs précédentes. Le résultat est donné par le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Comparaison des rayons de pores obtenus après correction de  $S_p$  avec les rayons critiques

E/C	$S_{p,Blaine}$ ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	$S_p$ corrigée ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	Rayons critiques en ( $\mu\text{m}$ ) calculés avec $S_p$ corrigée
0,3	400	2206	0,032
0,4	400	2206	0,042
0,5	400	2206	0,052
0,6	400	2206	0,061

Au final, la représentation du réseau de pores d'une pâte de ciment à partir de sa composition, en utilisant un empilement de sphères, permet de bien estimer le rayon critique des pores avec tout de même une surestimation de la surface spécifique.

Nous avons alors cherché à définir une perméabilité par le produit de la porosité  $\varepsilon_f$  et du carré du rayon critique  $r_{cr}$  (cf. § III.6 – Chapitre III). À cette estimation est affecté un coefficient de 0,67 trouvé en représentant la perméabilité mesurée en fonction de ce même produit pour les pâtes de ciment. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales de la perméabilité (Tableau IV.4).

Tableau IV.4. Comparaison des rayons de pores obtenus après correction de  $S_p$  avec les rayons critiques

E/C	$\varepsilon_f$ (%)	$r_{cr}$ ( $\mu\text{m}$ )	Perméabilité calculée $0,67 \times \varepsilon_f \times r_{cr}^2$ ( $10^{-17} \text{ m}^2$ )	Perméabilité mesurée ( $10^{-17} \text{ m}^2$ )
0,3	17,7	0,032	1,2	3,9
0,4	29,2	0,042	3,5	6,7
0,5	37,9	0,052	6,8	11,4
0,6	44,6	0,061	11,1	7,9

Cette approximation permet donc de bien approcher le réseau poreux. Cependant, l'estimation de la perméabilité par le produit ( $0,67 \cdot \varepsilon_f \times r_{cr}^2$ ) reste tout de même légèrement inférieure à la

perméabilité expérimentale. Il faut donc trouver d'autres empilements donnant une perméabilité plus proche de la perméabilité expérimentale.

### **IV.3 Calcul de la perméabilité à partir d'empilements réguliers de sphères**

Nous nous proposons de construire des microstructures à partir d'empilements réguliers de sphères représentant les grains de ciment. La perméabilité est obtenue par simulation d'un écoulement de fluide directement dans la microstructure poreuse de l'empilement.

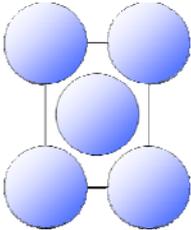
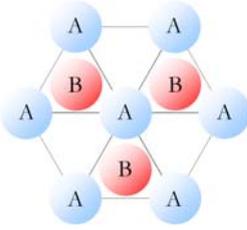
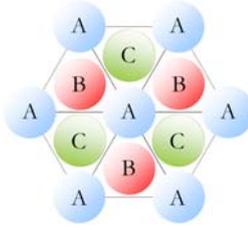
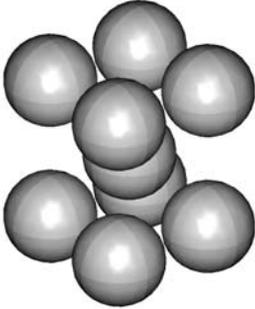
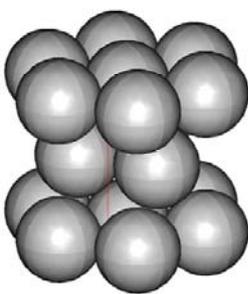
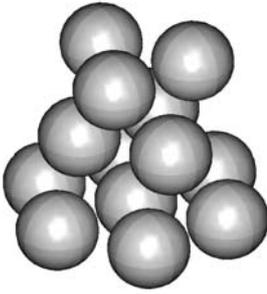
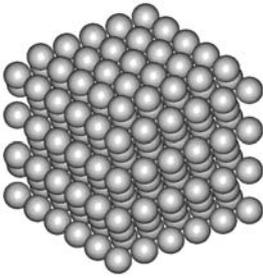
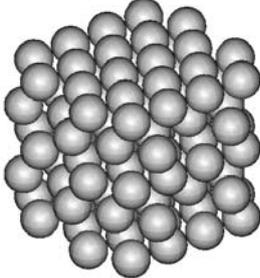
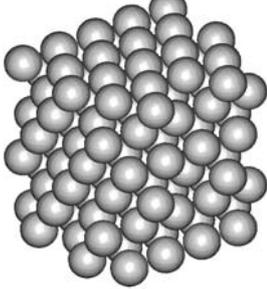
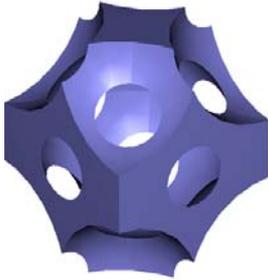
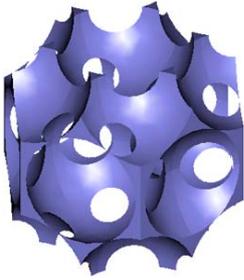
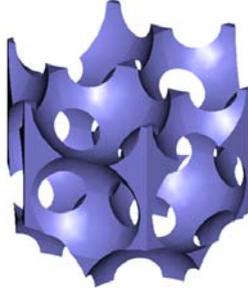
#### **IV.3.1 Construction des différents empilements**

La construction des différents empilements se fait selon le même principe que celui utilisé pour la génération de l'empilement cubique (*cf.* § IV.2.4). En plus de l'empilement cubique que nous avons vu précédemment, trois autres empilements sont étudiés dans cette partie :

- L'empilement cubique centré est formé de neuf sphères dont huit sont placées sur les huit sommets d'une forme parallélépipédique de base carrée et de côté rectangulaire et une sphère en son centre. Pour la face rectangulaire, le rapport entre le grand côté et le petit est égal à  $\sqrt{2}$ . Cette valeur est la valeur la plus petite séparant deux grains situés dans deux plans parallèles. Nous décidons quand même de l'appeler empilement Cubique Centré.
- L'empilement ABA est un empilement de grains sur trois plans se succédant. Deux plans de type A donnant un arrangement de grains sur une base hexagonale avec un grain sur chaque sommet et un grain au centre de la base. Entre ces deux plans A, se place un plan B qui lui ne possède que 3 sphères placées sur les sommets d'un triangle équilatéral dont le centre de gravité coïncide avec le centre de la base hexagonale.
- L'empilement ABC considère une succession de trois plans différents A, B, C. Tout d'abord, nous avons un plan A et un plan B tels que décrits précédemment. Puis vient s'ajouter le plan C qui lui se compose de trois grains placés aux sommets d'un triangle équilatéral dont le centre de gravité coïncide avec celui du triangle du plan B. Le plan C diffère du plan B par une rotation de  $\pi$  effectuée par rapport à son centre de gravité.

Les formes géométriques ainsi que les dimensions de ces empilements sont résumées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5. Configurations des empilements étudiés

Empilement	Cubique centré	ABA	ABC
Vue en plan de l'empilement			
Cellule élémentaire			
Vue générale de l'empilement			
Microstructure élémentaire			
Distance entre les grains (m)	$h = \left[ \frac{8}{3\sqrt{2}} \pi \left( 1 + \frac{E}{C} \cdot \rho_C \cdot 10^{-3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \cdot r_C$		
Porosité après hydratation (%)	$\varepsilon_f = \left[ 1 - \frac{8}{3\sqrt{2}} \pi \times \frac{r_H^3}{h^3} \right] \times 100$		

### IV.3.2 Calcul de la perméabilité

L'étude de la perméabilité au gaz nous amène à étudier l'écoulement du gaz à travers notre matériau poreux.

#### IV.3.2.1 Définition du problème et mise en équation

Compte tenu de l'échelle de porosité nous pouvons considérer un gaz (l'air dans notre cas) comme étant un fluide incompressible Newtonien, dont l'écoulement est caractérisé par un faible nombre de Reynolds. L'écoulement sera gouverné par les équations de Stokes (IV.19) :

$$\begin{cases} \mu \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p \\ \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \\ \mathbf{v} = 0 \end{cases} \quad \text{sur l'interface fluide solide} \quad \text{IV.19}$$

Où  $\mu$  et  $\mathbf{v}$  sont respectivement la viscosité dynamique et la vitesse d'écoulement du fluide,  $p$  est la pression dans le fluide. Les opérateurs  $\nabla^2$ ,  $\nabla$  et  $\nabla \cdot$  désignent respectivement le Laplacien, le gradient et la divergence.

La perméabilité au gaz est calculée après une simulation de l'écoulement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Cet outil permet d'obtenir un profil du champ de vitesses par une résolution numérique des équations de Stokes pour un écoulement régi par un gradient de pression appliqué entre deux facettes de la géométrie. Une vitesse moyenne calculée en sortie de l'échantillon  $V_{\text{moy}}^{\text{Sor}}$  nous permet de calculer la perméabilité intrinsèque au gaz  $K$  donnée par l'expression (IV.20) [ØRE 02] :

$$K = \frac{V_{\text{moy}}^{\text{Sor}} \cdot \mu \cdot L}{\Delta P} \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.20}$$

Où  $L$  est la distance séparant les deux facettes sur lesquelles sont appliquées les pressions donnant lieu à la différence de pression  $\Delta P$ . Cette expression est obtenue à partir de la loi de Darcy (expression (IV.21)), qui nous donne le débit à la sortie d'une surface de section  $S_{\text{Tot}}$  de l'échantillon en fonction de la perméabilité et du gradient de pression.

$$Q = \frac{K}{\mu} S_{\text{Tot}} \frac{\Delta P}{L} = V_{\text{moy}}^{\text{Sor}} \cdot S_{\text{Tot}} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{IV.21}$$

La vitesse moyenne en sortie est donnée par l'expression (IV.22).

$$V_{\text{moy}}^{\text{Sor}} = \frac{\int_{S_{\text{Tot}}} \mathbf{U} \cdot d\mathbf{S}}{\int_{S_{\text{Tot}}} d\mathbf{S}} = \frac{Q}{S_{\text{Tot}}} \quad [\text{m/s}] \quad \text{IV.22}$$

où  $U$  est le champ de vitesses obtenu et  $S_{\text{cap}}$  est la section de sortie du capillaire.

### IV.3.2.2 Validation des simulations

#### ♦ *Perméabilité d'un pore cylindrique*

Nous nous intéressons ici à l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible dans un capillaire de rayon  $r_{\text{cylindre}}=0,175 \cdot 10^{-6}$  m et dont la section de sortie est  $S_{\text{cap}}=9,62 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>. Le cylindre étudié est de hauteur  $h=1,2$  μm

Nous appliquons une différence de pression  $\Delta P=10^5$  Pa entre l'entrée et la sortie du tube. Sur le contour intérieur du cylindre, nous appliquons une condition de non glissement.

Pour le calcul de la vitesse moyenne en sortie, nous considérons que notre cylindre constitue un pore dans un matériau de forme cubique dont le côté « h » est égal à la hauteur du cylindre (Figure IV.13). La vitesse moyenne en sortie est quant à elle obtenue par l'expression (IV.22).

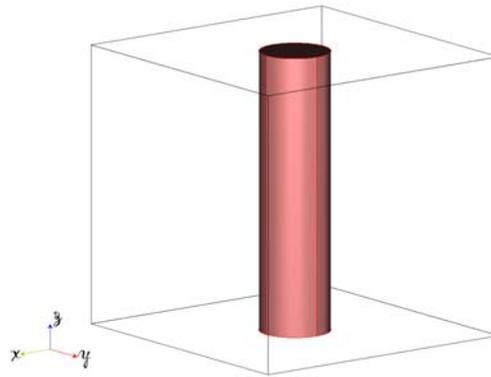


Figure IV.13. Représentation d'un pore cylindrique dans un échantillon cubique.

La simulation de l'écoulement dans COMSOL Multiphysics® donne le profil de vitesse de la Figure IV.14. Ce qui nous donne une perméabilité  $K_{\text{Cylindre}}=2,552 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>

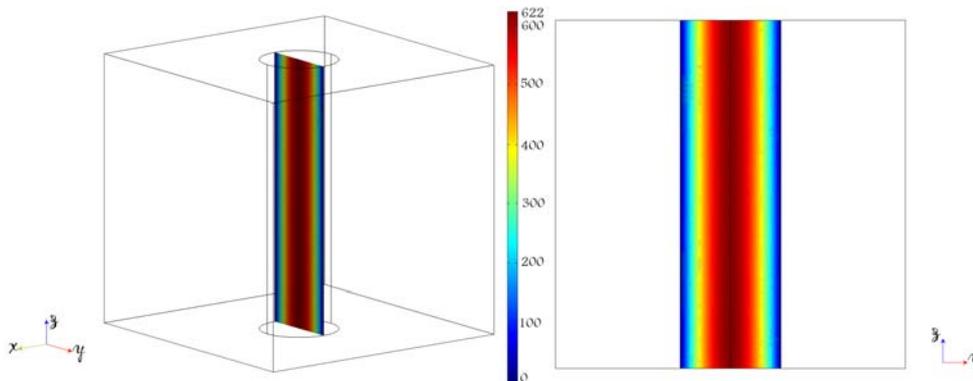


Figure IV.14. Profil de vitesse de l'écoulement d'air à travers un pore cylindrique (m/s).

Nous avons comparé la valeur de la perméabilité trouvée à la valeur théorique calculée selon la loi de Poiseuille afin de valider les calculs effectués avec COMSOL Multiphysics®.

La loi de Poiseuille permet de déterminer, pour un écoulement dans un tube cylindrique, le débit volumique  $Q$  donné par l'expression (IV.23) [AMI 05] :

$$Q = \frac{\pi \cdot r_{\text{cylindre}}^4}{8 \mu} \frac{\Delta P}{h} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{IV.23}$$

La vitesse moyenne  $V_{\text{moy}}^{\text{Sor}}$  à la sortie du cylindre est donc donnée par l'expression (IV.24).

$$V_{\text{moy}}^{\text{Sor}} = \frac{Q}{S_{\text{Tot}}} = \frac{\pi \cdot r_{\text{cylindre}}^4}{8 \mu \cdot h^2} \frac{\Delta P}{h} \quad [\text{m}/\text{s}] \quad \text{IV.24}$$

La perméabilité telle que définie par l'expression (IV.20) devient :

$$K = \frac{\pi \cdot r_{\text{cylindre}}^4}{8 h^2} \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.25}$$

Le calcul de la perméabilité à partir de l'expression (IV.25) donne :  $K=2,557 \cdot 10^{-16} \text{m}^2$ .

La perméabilité calculée avec COMSOL Multiphysics® s'approche de celle obtenue théoriquement avec la loi de Poiseuille. Cela nous permet de valider les calculs que nous obtenons pour les différentes géométries d'empilements de sphères.

#### ♦ *Effet de la tortuosité sur la perméabilité*

Nous nous proposons d'étudier dans ce qui suit l'effet de la tortuosité sur la perméabilité d'un réseau poreux, en nous référant au cas d'un réseau à pores cylindriques parallèles.

Pour démontrer l'effet de la tortuosité sur la perméabilité, considérons un échantillon cubique de côté égal à  $\ell_0$ , contenant « n » capillaires cylindriques non tortueux de rayon  $r_{\text{cylindre}}$  de longueur  $\ell_0$  et de section  $S_{\text{cylindre}}$  tel que schématisé par la Figure IV.15.

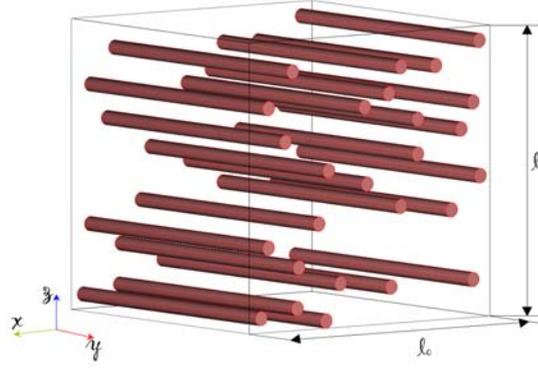


Figure IV.15. Schéma d'un réseau de pores cylindriques non tortueux.

En appliquant une différence de pression  $\Delta P$  entre les entrées et les sorties des pores, nous obtenons à la sortie de chaque capillaire un débit  $q_i$  donné par l'expression (IV.26) :

$$q_i = S_{\text{cylindre}} \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8\mu} \frac{\Delta P}{\ell_0} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{IV.26}$$

À la sortie de notre échantillon cubique, nous obtenons un débit total  $Q_{\text{Tot}}$  égal à la somme des débits de tous les capillaires, et donné par l'expression (IV.27) :

$$Q_{\text{Tot}} = \sum_{i=1}^n q_i = nq_i \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{IV.27}$$

La perméabilité telle que donnée par l'expression (IV.25) devient :

$$K_1 = \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8} \frac{n \cdot S_{\text{cylindre}}}{\ell_0^2} = \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8} \varepsilon \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.28}$$

Où  $\varepsilon$  est la porosité totale de l'échantillon :

$$\varepsilon = \frac{n \cdot S_{\text{cylindre}}}{\ell_0^2} \quad \text{IV.29}$$

Pour déterminer la perméabilité d'un milieu à pores cylindriques tortueux, nous considérons le même échantillon cubique de côté égal à  $\ell_0$ , contenant «  $n$  » capillaires cylindriques tortueux de rayon  $r_{\text{cylindre}}$  identique au précédent, de longueur  $\ell$  et de section  $S_{\text{cylindre}}$ . La configuration étudiée est schématisée par la Figure IV.16.

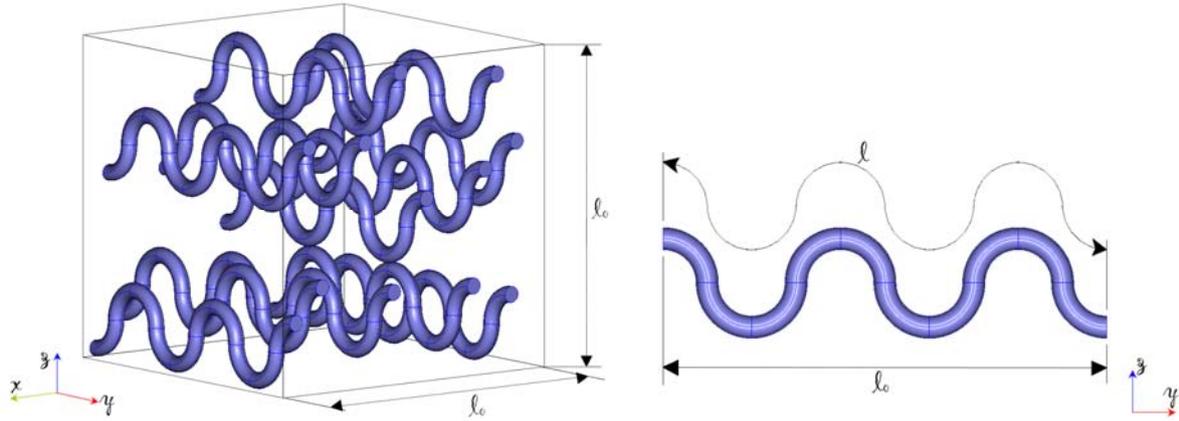


Figure IV.16. Schéma d'un réseau de pores cylindriques tortueux.

La tortuosité  $\tau$  de ses capillaires est donnée par l'expression (IV.30) :

$$\tau = \frac{l}{l_0} > 1 \quad \text{IV.30}$$

Par application des mêmes conditions de pression que précédemment, nous obtenons à la sortie de chaque capillaire un débit  $q_i$  donné par l'expression (V.31) :

$$q_i = S_{\text{cylindre}} \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8\mu} \frac{\Delta P}{l} = S_{\text{cylindre}} \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8\mu} \frac{\Delta P}{\tau l_0} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{IV.31}$$

A la sortie de notre échantillon cubique, nous obtenons un débit total  $Q_{\text{Tot}}$  égal à la somme des débits de tous les capillaires et donné par l'expression (IV.32) :

$$Q_{\text{Tot}} = \sum_{i=1}^n q_i = n q_i \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad \text{IV.32}$$

La perméabilité d'un tel réseau se calcule par l'expression (IV.33) :

$$K_2 = \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8} \frac{n \cdot S_{\text{cylindre}}}{l_0^2} \frac{1}{\tau} = \frac{r_{\text{cylindre}}^2}{8} \frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{K_1}{\tau} \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.33}$$

Nous obtenons donc une perméabilité pour un réseau de pores cylindriques tortueux qui est plus petite de celle d'un réseau de pores cylindriques non tortueux de même diamètre.

Après avoir défini théoriquement une perméabilité pour un réseau tortueux, nous avons validé ce résultat par une simulation dans COMSOL Multiphysics®. Nous avons obtenu pour le capillaire tortueux et le non tortueux les profils de vitesse de la Figure IV.17. Les perméabilités  $K_1$  et  $K_2$  telles que définies ci-dessus pour ces deux réseaux, ainsi que la tortuosité du capillaire tortueux sont calculées.

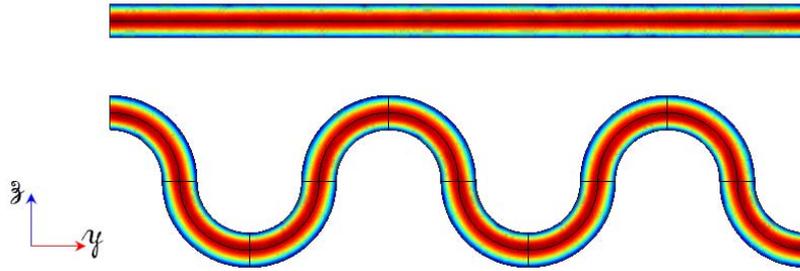


Figure IV.17. Profil de vitesses d'un pore cylindriques non tortueux et son équivalent tortueux.

Les dimensions des capillaires sont :  $\ell_0 = 6,8 \mu\text{m}$   
 $\ell = 10,68 \mu\text{m}$   
 $r = 0,175 \mu\text{m}$

La tortuosité obtenue géométriquement est :  $\tau = \frac{\ell}{\ell_0} = 1,571$

Les perméabilités calculées avec COMSOL Multiphysics® sont :  $K_1 = 7,072 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$   
 $K_2 = 4,490 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$

On retrouve alors la relation donnée par l'expression (IV.33) et qui nous donne la tortuosité suivante :

$$\tau = \frac{K_1}{K_2} = \frac{7,072}{4,49} = 1,575 \quad \text{IV.34}$$

Le calcul géométrique ainsi que la simulation numérique donnent des tortuosités très proches, l'écart entre les deux est de 0,3%. Cela peut être considéré comme une deuxième validation des calculs par COMSOL Multiphysics et confirme l'effet de la tortuosité sur la perméabilité d'un réseau de pores.

### IV.3.3 Résultats des calculs de la perméabilité

Nous avons donné une représentation géométrique plus ou moins idéalisée de la pâte de ciment, en tenant compte des paramètres essentiels entrant dans la fabrication de ce matériau et qui sont le rapport E/C et la taille moyenne des grains de ciment. Pour la génération des différentes structures précédentes, nous considérons un rapport E/C=0,4 et un ciment correspondant à celui utilisé dans l'étude expérimentale pour la fabrication des pâtes. Ce ciment se caractérise par une surface spécifique  $S_p = 418 \text{ m}^2/\text{kg}$  et une densité  $\rho = 3,15$ . Ce ciment possède donc, selon l'expression (IV.10), un rayon des grains à l'état anhydre  $r_c = 0,57 \mu\text{m}$ . Le rayon hydraté est calculé avec un bilan volumique d'hydratation  $\tau_H = 1,6$  ce qui correspond au degré d'hydratation moyen de 80% obtenu pour les pâtes de ciment de l'étude expérimentale.

Les trois géométries cubique centré, ABA et ABC sont caractérisées par une même distance séparant les grains et une même porosité finale après hydratation (*cf.* Tableau IV.5).

Nous donnons dans ce qui suit le calcul des perméabilités des ces microstructures effectué avec COMSOL Multiphysics®.

♦ *Perméabilité d'un réseau à empilement cubique*

La taille de la cellule élémentaire est  $h=1,2\ \mu\text{m}$ .

A partir de la configuration de la Figure IV.10, nous obtenons la cellule élémentaire des pores donnée par la Figure IV.18. À celle-ci sont attribuées les propriétés d'un gaz (l'air) par sa viscosité dynamique  $\mu_{\text{air}}=1.87\cdot 10^{-5}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$  et sa densité  $\rho_{\text{air}}=1,29\ \text{kg}/\text{m}^3$ .

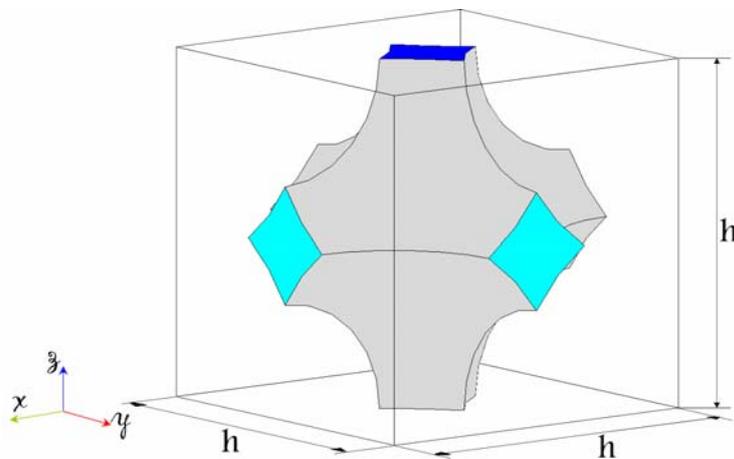


Figure IV.18 Réseau poreux issu d'un empilement cubique.

Entre la facette du haut et celle du bas est appliquée une différence de pression  $\Delta P=10^5\ \text{Pa}$ . Sur les facettes latérales est appliquée une condition de symétrie et sur les facettes incurvées de couleur grise, qui constituent les interfaces fluide-grain, est appliquée une condition de non glissement ( $v=0$ ). Le profil de vitesse obtenu pour cet écoulement est donné par la Figure IV.19. La perméabilité d'une telle configuration est :  $K_c=2,566\cdot 10^{-16}\ \text{m}^2$ .

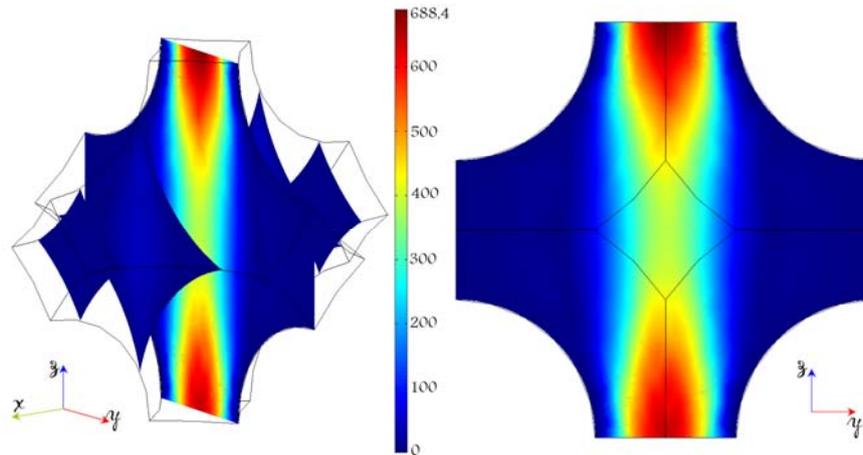


Figure IV.19 Profil de vitesse ( $m/s$ ) de l'écoulement d'air à travers le réseau de pores d'un empilement cubique.

Cette figure démontre que l'écoulement se fait exclusivement dans la partie centrale de la cellule étudiée. Sur la Figure IV.20 nous avons isolé la zone d'écoulement pour laquelle la vitesse n'est pas nulle.

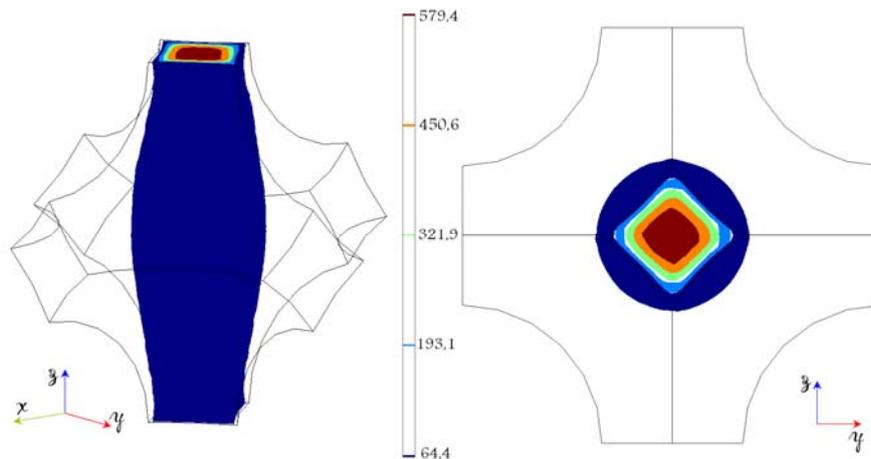


Figure IV.20 Zone d'écoulement et iso-velocités ( $m/s$ ) pour un empilement cubique.

Nous pouvons donc assimiler l'écoulement à celui d'un fluide dans un capillaire cylindrique. La section du cylindre est équivalente à celle de la zone d'écoulement démontrée par la figure précédente.

La section de sortie de ce réseau est  $S_{\text{sortie}} = 9,62 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ . En l'assimilant à une section circulaire, celle-ci aura un rayon de sortie  $r_{\text{sortie}} = 1,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ . Ces dimensions sont les mêmes que celles utilisées dans la partie IV.3.2.2. En plus, la perméabilité de ce réseau cubique  $K_c = 2,566 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  est très proche de  $K_{\text{Cylindre}} = 2,552 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  du tube cylindrique ayant la même section de sortie que l'empilement ABA.

La perméabilité des trois autres empilements (cubique centré, ABA et ABC) est déterminée de la même façon que celle de l'empilement cubique. Nous considérons une condition de non

glissement (vitesse nulle) à l'interface fluide/solide et une condition de symétrie sur les faces latérales de la cellule élémentaire. Sur les facettes amont et aval nous appliquons une différence de pression de fluide  $\Delta P=10^5$  Pa. Les propriétés du fluide utilisé (air) sont identiques à celles utilisées pour l'empilement cubique, c'est-à-dire une viscosité dynamique  $\mu_{\text{air}}=1.87 \cdot 10^{-5}$  Pa.s et une densité  $\rho_{\text{air}}=1,29$  kg/m<sup>3</sup>.

La dimension de la cellule élémentaire « a », la porosité «  $\epsilon_f$  », le profil de vitesse et la perméabilité de chaque empilement sont donnés par le Tableau IV.6.

Tableau IV.6. Perméabilité des empilements cubique centré, ABA et ABC

Empilement	Profil de vitesse (m/s)	Perméabilité (10 <sup>-17</sup> m <sup>2</sup> )
Cubique centré a=1,35 μm ε <sub>f</sub> =14,1 %		6,607
ABA a=1,35 μm ε <sub>f</sub> =13,1 %		2,707
ABC a=1,35 μm ε <sub>f</sub> =13,1 %		2,941

### IV.3.4 Bilan de l'étude de la perméabilité des empilements de sphères

Nous avons comparé les valeurs de la perméabilité des quatre empilements à la perméabilité mesurée pour des pâtes de ciment fabriquée avec un ciment ayant les mêmes caractéristiques

que celles utilisées dans la génération des empilements et le même rapport E/C. Cette comparaison est présentée dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7. Comparaison des perméabilités des empilements étudiés à la perméabilité mesurée

Empilement	Perméabilité de l'empilement ( $10^{-17} \text{ m}^2$ )	Perméabilité mesurée ( $10^{-17} \text{ m}^2$ )
Cubique	25,7	4,2
Cubique centré	6,6	
ABA	2,7	
ABC	2,9	

À l'issue de cette étude, nous constatons que la perméabilité de la structure à empilement cubique est plus grande que celles des autres empilements. L'empilement cubique centrée présente une tortuosité plus simple que les empilements ABA et ABC, qui selon nos calculs possèdent la même porosité et des perméabilités très peu différentes. Nous pouvons alors dire que leurs deux tortuosités sont presque équivalentes.

Les perméabilités données par les empilements ABA et ABC sont les plus proches des valeurs expérimentales pour des degrés d'hydratation à peu près équivalents à ceux trouvés expérimentalement.

#### IV.3.5 Étude paramétrique de la perméabilité au gaz

Nous avons effectué une série de simulations en variant les paramètres d'entrée du fluide, c'est-à-dire la pression appliquée aux bornes de l'échantillon ainsi que sa viscosité. Le but d'une telle manipulation est de déterminer l'influence de ces paramètres sur la perméabilité. Après plusieurs séries de tests, nous retrouvons pour une géométrie donnée, toujours la même valeur de la perméabilité, peu importe les valeurs des paramètres précédents. Cela nous permet de confirmer que la perméabilité obtenue est bien une propriété intrinsèque de l'élément étudié.

La suite de l'étude paramétrique consiste à faire varier le degré d'hydratation du ciment à travers le bilan volumique d'hydratation ; le rayon des sphères, qui est directement lié à la surface spécifique du ciment (expression IV.10), ainsi que le rapport E/C du mélange qui agit directement sur l'espace entre les grains et sur la porosité de l'empilement. La densité du ciment est gardée constante durant toute cette étude. Les paramètres considérés dans cette étude ont été choisis de telle façon à nous offrir une gamme assez large de configurations permettant d'étudier la perméabilité. Ces paramètres sont les suivants :

- La viscosité du fluide ainsi que sa masse volumique sont respectivement :  $1.87 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$  et  $1,29 \text{ kg/m}^3$  ;
- Le bilan volumique d'hydratation est pris égal à 2 pour 100% d'hydratation ;
- Le bilan volumique d'hydratation est pris égal à 1,6 pour 80% d'hydratation ;

- La masse volumique du ciment est de  $3,15 \text{ kg/m}^3$  ;
- La surface spécifique prend comme valeurs : 300 ; 350 ; 400 ; 450 ; 500 ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ) ;
- Les rapports E/C entrant dans l'étude sont : 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6.

Le (Tableau IV.8) suivant donne les rayons de grains de ciment anhydres et hydratés à différents degrés d'hydratation donné ci-dessus. Les porosités sont données par le (Tableau IV.9) pour des degrés d'hydratation fixés. Celles-ci dépendent seulement du rapport E/C. L'empilement cubique et cubique centré sont notés respectivement « EC » et « ECC ».

*Tableau IV.8. Rayons des grains obtenus pour les différentes surfaces spécifiques à différents degrés d'hydratation*

Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	300	350	418	450	500
Rayon anhydre $r_C$ ( $10^{-2} \mu\text{m}$ )	79,37	68,03	56,96	52,91	47,62
Rayon hydraté à 100% $r_H$ ( $10^{-2} \mu\text{m}$ )	99,99	85,71	71,77	66,66	60,00
Rayon hydraté à 80% $r_H$ ( $10^{-2} \mu\text{m}$ )	92,83	79,57	66,62	61,88	55,70

*Tableau IV.9. Porosités obtenues pour deux degrés d'hydratation*

$\frac{E}{C}$	$\epsilon_f$ pour 100% d'hydratation				$\epsilon_f$ pour 80% d'hydratation			
	EC	ECC	ABA	ABC	EC	ECC	ABA	ABC
0,3	14,7	6,8	6,7	6,7	24,6	18,6	16,9	16,8
0,4	21,2	14,1	13,1	13,1	32	29,2	29,1	29,1
0,5	27,4	22,5	16,8	16,8	38,7	37,9	37,7	37,7
0,6	32,2	30,8	30,7	30,7	44,7	44,6	44,5	44,5

Nous avons ensuite comparé les porosités obtenues avec COMSOL Multiphysics® à celles calculées analytiquement pour les différents empilements. La porosité de l'empilement cubique est calculée par l'expression (IV.17). Celles des empilements cubique centré, ABA et ABC sont calculées par l'expression de  $\epsilon_f$  donnée par le Tableau IV.5. Le résultat de cette comparaison est représenté sur la Figure IV.21 pour 100% d'hydratation et la Figure IV.22 pour 80% d'hydratation.

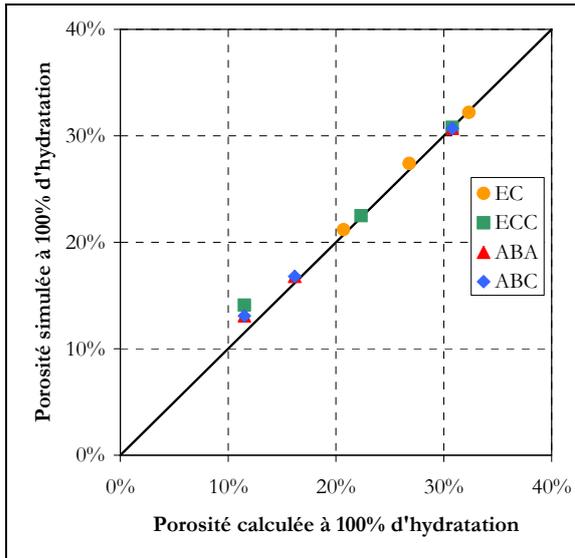


Figure IV.21. Comparaison entre porosités calculées et celles simulées à 100% d'hydratation.

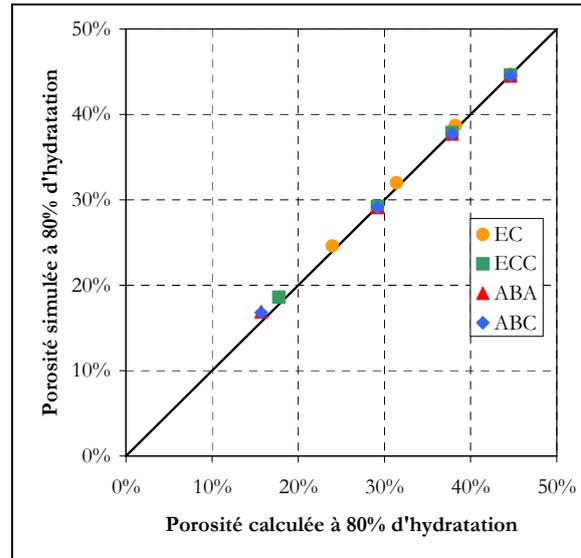


Figure IV.22. Comparaison entre porosités calculées et celles simulées à 80% d'hydratation.

Sur ces deux figures nous remarquons que les porosités que nous obtenons avec COMSOL Multiphysics® sont très proches de celles calculées théoriquement.

Dans la suite de cette étude paramétrique, nous donnons l'impact que peut avoir le rapport E/C ainsi que la taille des grains à travers la surface spécifique sur la perméabilité. Au final nous proposons un modèle empirique calculant cette perméabilité en fonction de ces paramètres de formulation.

#### IV.3.5.1 Influence du rapport E/C

Pour un même rayon de grain (une même surface spécifique du ciment), nous faisons varier le rapport  $E/C = \{0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6\}$  pour les différentes configurations. Les résultats obtenus sont donnés par les graphes de la Figure IV.23 à la Figure IV.26 pour un degré d'hydratation de 100% et par les graphes de la Figure IV.27 à la Figure IV.30 pour 80% d'hydratation. Pour 100% d'hydratation, nous avons substitué le rapport  $E/C=0,5$  par un rapport  $E/C=0,44$ . À cause d'un souci de génération de la microstructure. Pour la même raison, à 80% d'hydratation, le rapport  $E/C=0,3$  est substitué par un rapport  $E/C=0,285$ .

Chaque courbe exprime l'évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour une surface spécifique donnée (un rayon de grain donné). Le fait de faire varier le rapport E/C, fait varier l'espace entre les grains et par conséquent la porosité de l'échantillon.

A travers ces graphes, nous constatons que, pour toutes les configurations, la perméabilité croît en augmentant le rapport E/C (en augmentant la porosité). En effet, l'augmentation de la porosité favorise l'écoulement à travers la microstructure et par suite la vitesse du fluide en sortie qui fait croître la perméabilité (expression IV.20).

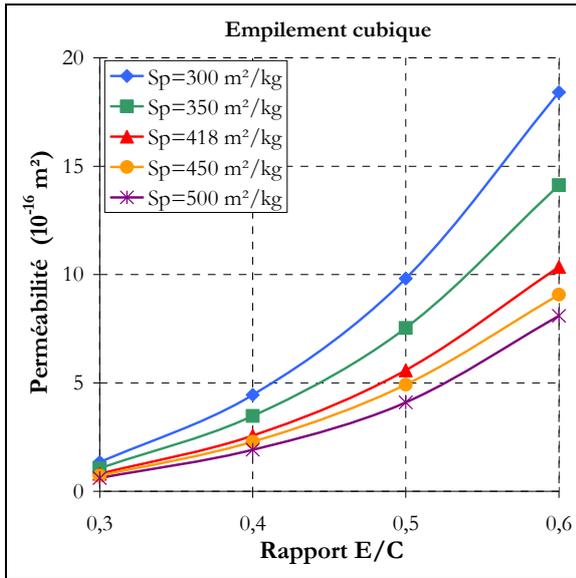


Figure IV.23. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement cubique (hydratation 100%).

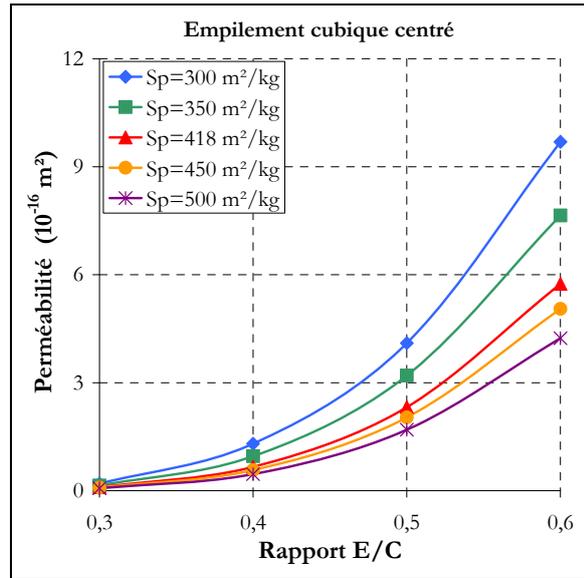


Figure IV.24. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement cubique centré (hydratation 100%).

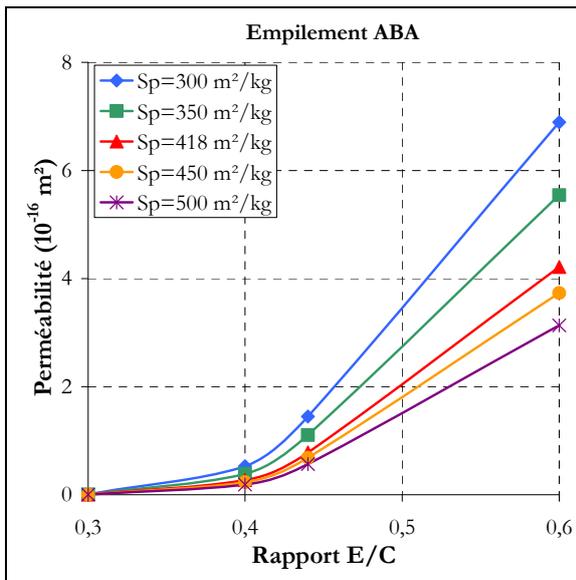


Figure IV.25. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement ABA (hydratation 100%).

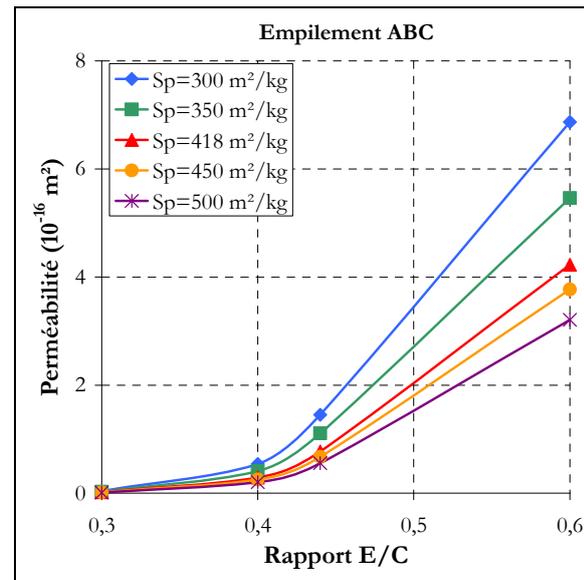


Figure IV.26. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement ABC (hydratation 100%).

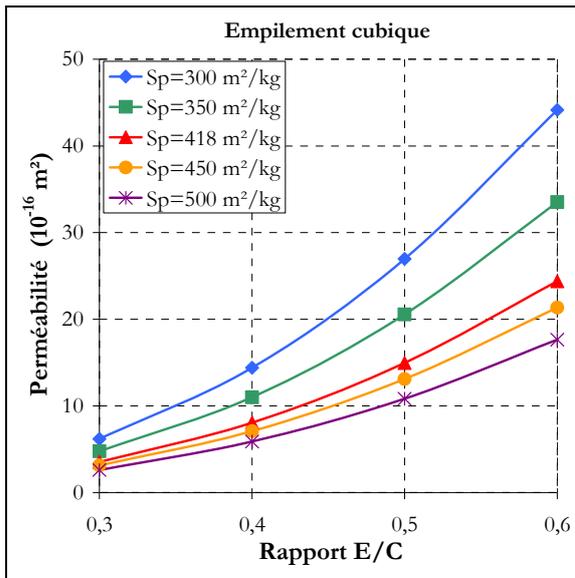


Figure IV.27. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement cubique (hydratation 80%).

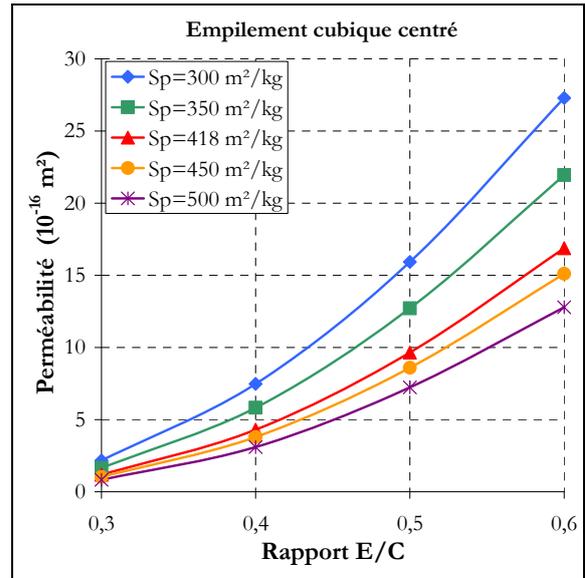


Figure IV.28. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement cubique centré (hydratation 80%).

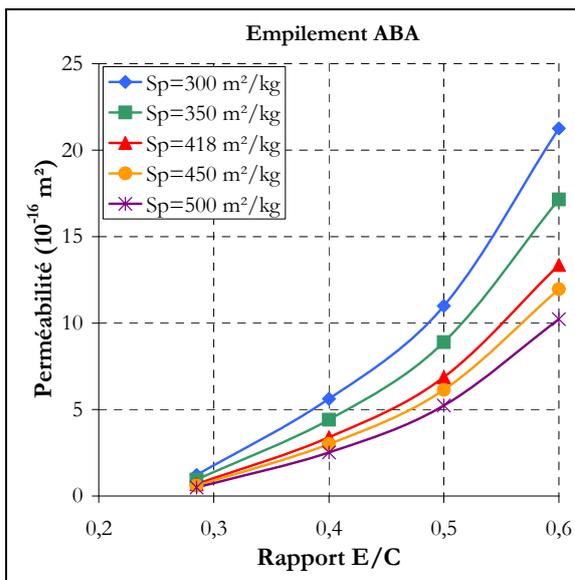


Figure IV.29. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement ABA (hydratation 80%).

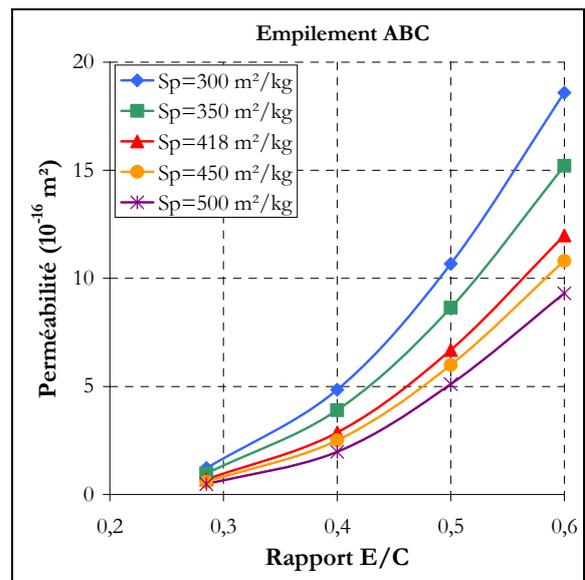


Figure IV.30. Évolution de la perméabilité en fonction du rapport E/C pour l'empilement ABC (hydratation 80%).

#### IV.3.5.2 Influence de la taille des grains de ciment

En suivant la même procédure que celle décrite ci-dessus pour l'effet du E/C, nous étudions l'effet de la taille des grains. Cette fois, pour un même rapport E/C, nous faisons varier la taille des grains de ciment utilisés pour générer notre microstructure. Le rapport E/C définit la

porosité relative du milieu indépendamment de la taille des grains. Et la taille des grains est définie quant à elle en fonction de la surface spécifique du ciment. Les résultats obtenus sont donnés par les graphes de la Figure IV.31 à la Figure IV.34 pour un degré d'hydratation de 100% et par les graphes de la Figure IV.35 à la Figure IV.38 pour 80% d'hydratation.

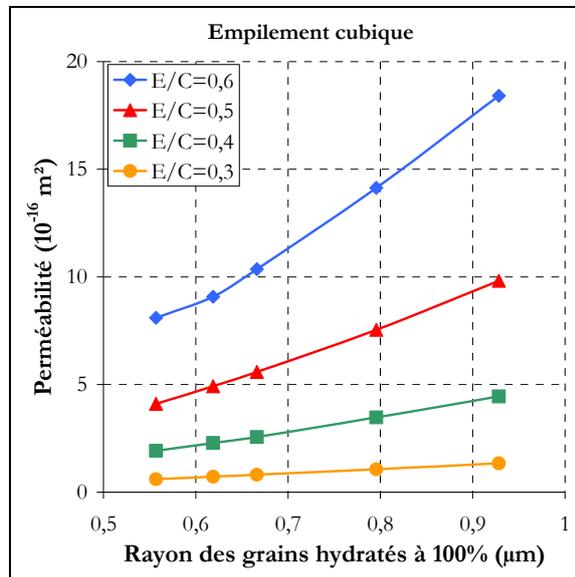


Figure IV.31. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 100% pour l'empilement cubique.

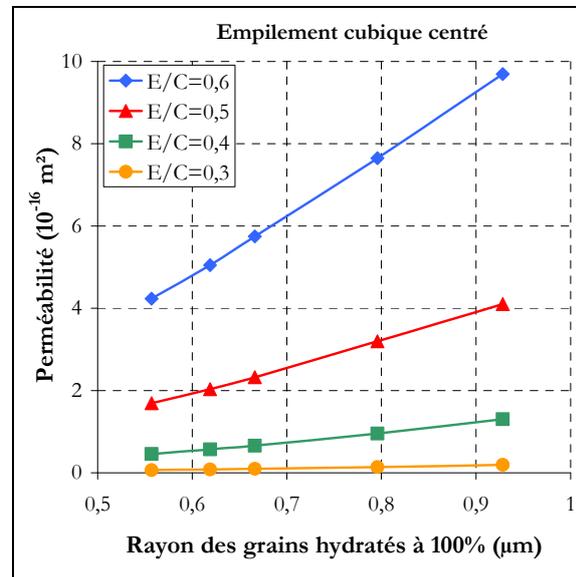


Figure IV.32. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 100% pour l'empilement cubique centré.

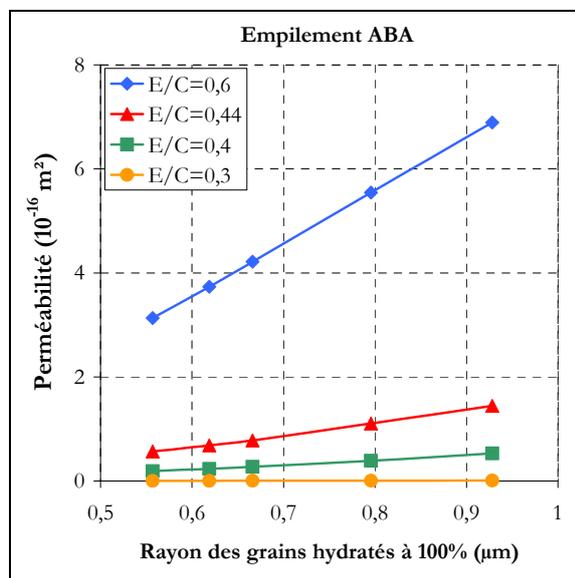


Figure IV.33. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 100% pour l'empilement ABA.

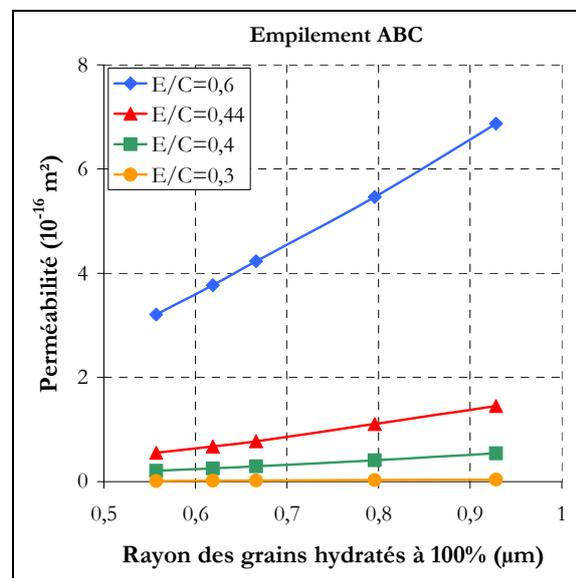


Figure IV.34. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 100% pour l'empilement ABC.

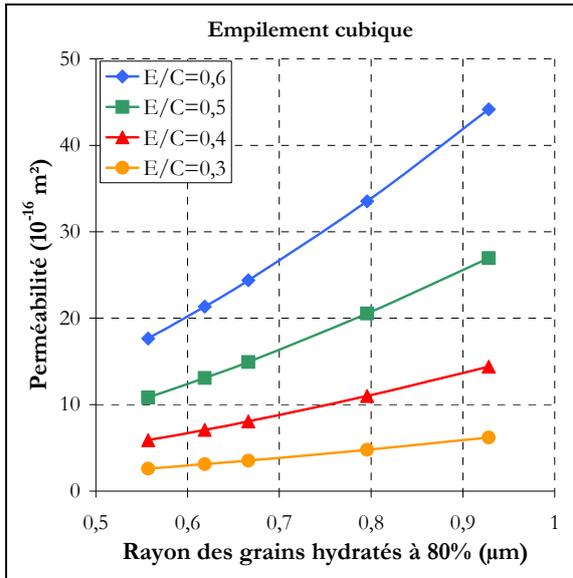


Figure IV.35. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 80% pour l'empilement cubique.

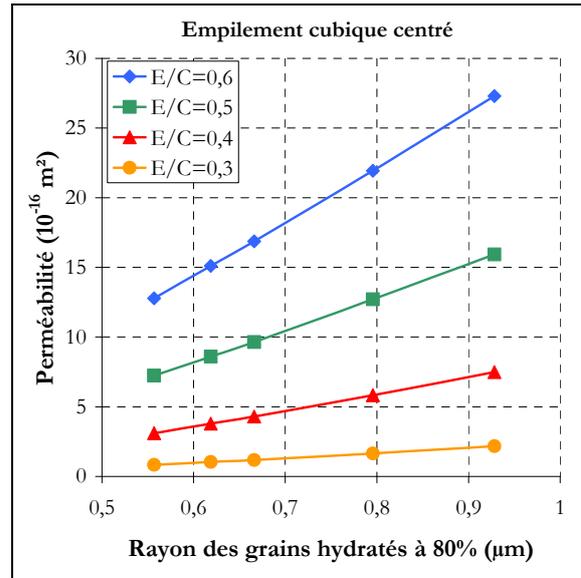


Figure IV.36. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 80% pour l'empilement cubique centré.

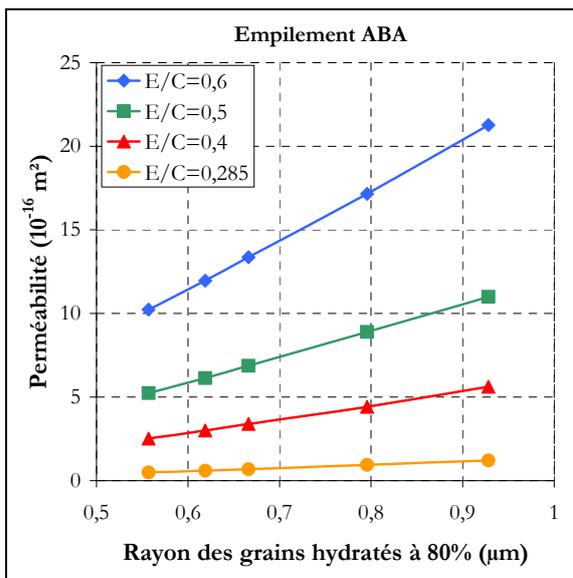


Figure IV.37. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 80% pour l'empilement ABA.

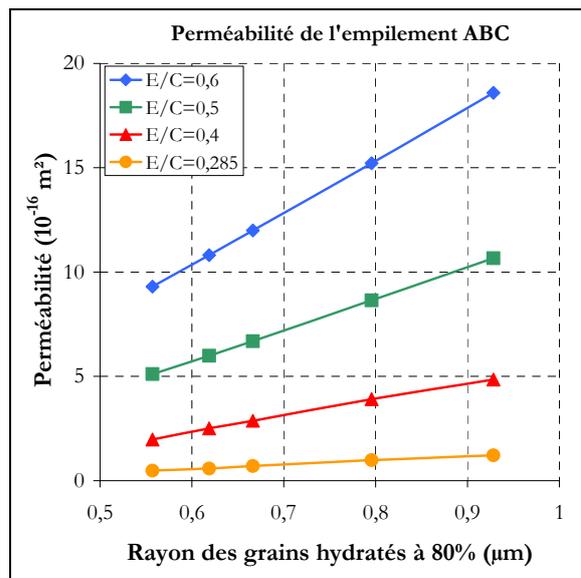


Figure IV.38. Évolution de la perméabilité en fonction du rayon des grains hydratés à 80% pour l'empilement ABC.

Nous pouvons constater que pour un même rapport E/C, la perméabilité de chaque configuration augmente linéairement avec le rayon des grains.

En effet, la porosité relative restant constante quelle que soit la taille des grains, l'augmentation du rayon des sphères engendre l'augmentation de la dimension de la cellule élémentaire

augmentant ainsi le volume total de l'empilement. Par conséquent le volume des pores est d'autant plus important que le grain est grand.

Ce résultat s'accorde avec celui vu dans le paragraphe précédent. Plus la porosité est importante, plus la perméabilité est grande, ce qui justifie l'augmentation de la perméabilité en fonction du rayon des grains de ciment.

### IV.3.5.3 Modèle empirique pour la perméabilité

Suite aux résultats présentés ci-dessus, nous proposons un modèle empirique qui ne prend en compte que les paramètres entrant dans la formulation du matériau, à savoir, la surface spécifique et le rapport E/C. Cette modélisation est faite pour toutes les configurations étudiées. Nous présentons dans ce qui suit l'étude faite pour des configurations à 80% d'hydratation.

En étudiant l'évolution de la perméabilité en fonction de l'inverse de la surface spécifique, nous constatons que cette évolution est linéaire avec la forme donnée par l'expression (IV.35). Les résultats de cette modélisation sont donnés par les graphes de la Figure IV.39 à la Figure IV.42.

$$K = a \cdot \left( \frac{1}{S_p} \right) + b \quad [m^2] \quad \text{IV.35}$$

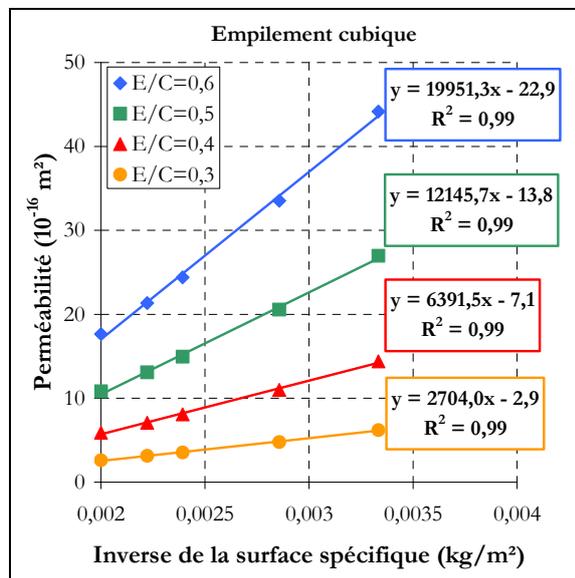


Figure IV.39. Modèle de perméabilité en fonction de la surface spécifique pour l'empilement cubique (hydratation 80%).

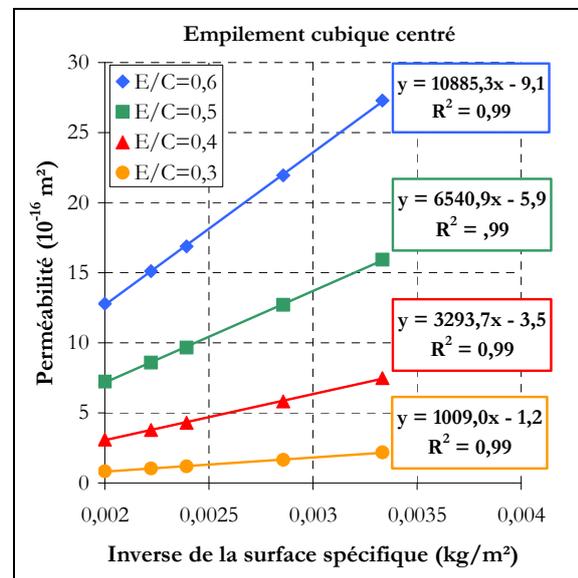


Figure IV.40. Modèle de perméabilité en fonction de la surface spécifique pour l'empilement cubique centré (hydratation 80%).

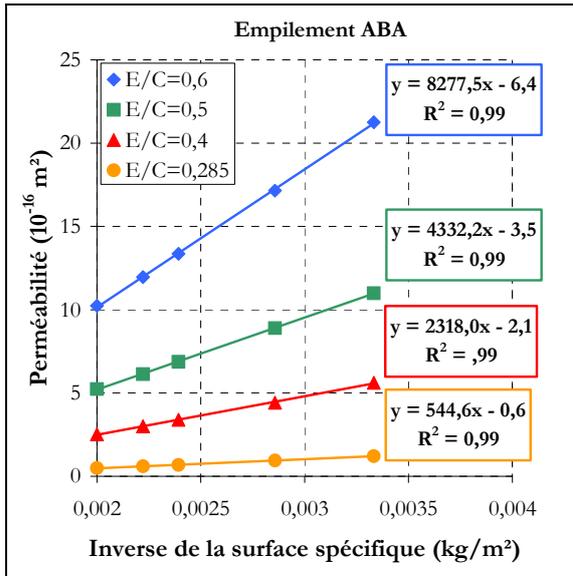


Figure IV.41. Modèle de perméabilité en fonction de la surface spécifique pour l'empilement ABA (hydratation 80%).

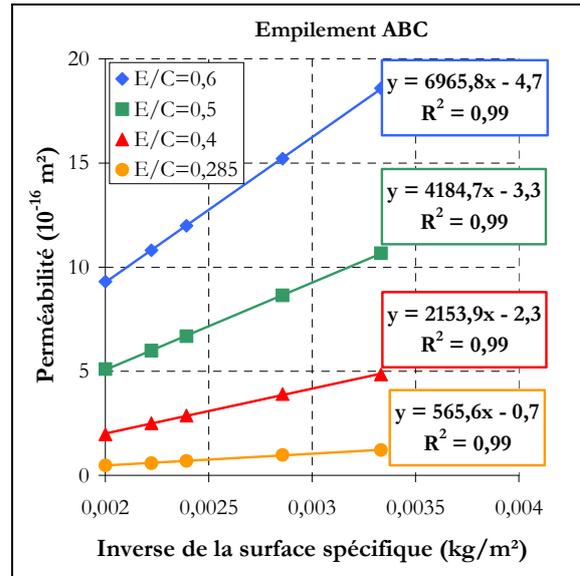


Figure IV.42. Modèle de perméabilité en fonction de la surface spécifique pour l'empilement ABC (hydratation 80%).

Les coefficients a et b sont donnés en fonction du rapport E/C. Pour les définir, nous avons étudié leur évolution en fonction du rapport E/C. Pour tous les empilements étudiés, ces coefficients s'écrivent sous forme polynomiale du 3<sup>ème</sup> degré du rapport E/C. Ils sont donnés ainsi que les coefficients de corrélation par le Tableau IV.10.

Tableau IV.10. Paramètres  $\{a,b\}=f(E/C)$  du modèle  $K=f(1/S_p)$

Empilement cubique	
$a = -2,55 \cdot 10^{-13} \left(\frac{E}{C}\right)^3 + 1,06 \cdot 10^{-11} \left(\frac{E}{C}\right)^2 - 3,67 \cdot 10^{-12} \left(\frac{E}{C}\right) + 4,19 \cdot 10^{-13}$	$R^2=0,99$
$b = 1,67 \cdot 10^{-15} \left(\frac{E}{C}\right)^3 - 1,45 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right)^2 + 5,33 \cdot 10^{-15} \left(\frac{E}{C}\right) - 6,3 \cdot 10^{-16}$	$R^2=0,99$
Empilement cubique centré	
$a = 2,25 \cdot 10^{-12} \left(\frac{E}{C}\right)^3 + 2,12 \cdot 10^{-12} \left(\frac{E}{C}\right)^2 - 2,89 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right) - 1,42 \cdot 10^{-13}$	$R^2=0,99$
$b = -1,17 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right)^3 + 1,35 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right)^2 - 7,43 \cdot 10^{-15} \left(\frac{E}{C}\right) + 1,21 \cdot 10^{-15}$	$R^2=0,99$
Empilement ABA	
$a = -1,2 \cdot 10^{-10} \left(\frac{E}{C}\right)^3 + 1,61 \cdot 10^{-10} \left(\frac{E}{C}\right)^2 - 6,61 \cdot 10^{-11} \left(\frac{E}{C}\right) + 8,68 \cdot 10^{-12}$	$R^2=0,99$
$b = 7,57 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right)^3 - 1,01 \cdot 10^{-13} \left(\frac{E}{C}\right)^2 + 4,09 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right) - 5,32 \cdot 10^{-15}$	$R^2=0,99$

Empilement ABC	
$a = -1,39 \cdot 10^{-10} \left(\frac{E}{C}\right)^3 + 1,83 \cdot 10^{-10} \left(\frac{E}{C}\right)^2 - 7,52 \cdot 10^{-11} \left(\frac{E}{C}\right) + 9,89 \cdot 10^{-12}$	$R^2=0,99$
$b = 4,85 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right)^3 - 6,17 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right)^2 + 2,37 \cdot 10^{-14} \left(\frac{E}{C}\right) - 2,92 \cdot 10^{-15}$	$R^2=0,99$

En comparant les perméabilités des différents empilements ( $E/C=0,4$  et  $S_p=418\text{m}^2/\text{kg}$ ) à la perméabilité expérimentale (cf. §IV.3.4), nous avons remarqué que la perméabilité calculée est toujours inférieure à celle mesurée. Nous nous proposons alors d'apporter une correction sur la surface spécifique pour les différents types d'empilement, pour mieux estimer la perméabilité de nos réseaux. En apportant cette correction notée « c » et dont les valeurs sont données par le Avec :

$$c = \frac{S_p}{S_{p,\text{Blaine}}} \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.37}$$

Tableau IV.11, le modèle précédent (expression IV.35) s'écrit :

$$K = a \cdot \left( \frac{1}{c \cdot S_p} \right) + b \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.36}$$

Avec :

$$c = \frac{S_p}{S_{p,\text{Blaine}}} \quad [\text{m}^2] \quad \text{IV.37}$$

Tableau IV.11. Coefficient de correction de la surface spécifique

Empilement	Cubique	Cubique centré	ABA	ABC
Coefficient de correction « c »	2,03	2,01	2,20	1,90

#### IV.4 Perméabilité d'une microstructure obtenue par CemHyd3D

Cette partie ne concerne que les pâtes de ciment. Pour générer les différentes microstructures étudiées ici, nous avons utilisé les données du ciment de Montalieu. Les microstructures dont il est question ici sont générées suivant la procédure décrite en Chapitre I- § I.3.3.3.

Le NIST<sup>1</sup> a développé un code pour le calcul de la perméabilité à partir des images de microstructures générées à l'aide de CemHyd3D [BEN 07]. Nous avons préféré développer notre propre application pour le calcul de la perméabilité, ce qui laisse plus de perspectives pour de futures évolutions du programme.

Cette application K-Stokes est développée au LEPTIAB [GEN 08]. Elle est basée sur la résolution des équations de Stokes dans l'image correspondant à la microstructure obtenue. Cette application peut être utilisée pour le calcul de la perméabilité de tout type d'image en 3D, par exemple, des images obtenues par tomographie.

#### IV.4.1 Construction de la microstructure

Dans cette partie nous donnons les paramètres d'entrée qui nous ont servi pour la génération de l'image 3D de l'empilement de grains de ciment anhydre qui, après hydratation, nous donnera l'image dans laquelle se fera le calcul de la perméabilité. Les caractéristiques que nous donnons sont relatives au ciment de Montalieu utilisé pour la confection de trois pâtes de ciment dont nous avons étudié la microstructure et la perméabilité.

Pour la génération de la microstructure en question, nous avons utilisé les informations obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffractométrie des rayons X (DRX), et qui nous donnent les fractions massiques du ciment relatives aux différents diamètres de grains. Ces informations relatives au ciment de Montalieu sont disponibles dans la base de données du NIST en ligne<sup>2</sup>. La génération de la microstructure passe par plusieurs étapes dont la première consiste à placer dans un volume cubique virtuel de 100 voxels de côté, un certain nombre de particules sphériques. Ces particules digitalisées, aux formes très irrégulières, représentant une approximation des particules réelles du ciment. Le nombre de particules à placer dans ce volume repose sur les fractions massiques pour chaque dimension de grain ainsi que le rapport E/C.

Pour notre étude, nous considérons les trois rapports E/C que nous avons utilisé pour la fabrication des trois pâtes de ciment de Montalieu (0,33 ; 0,42 et 0,5). Nous obtenons alors le nombre de particules correspondant à chaque taille de grain pour un volume total de 10<sup>6</sup> voxels. Ces valeurs sont données par le Tableau IV.12.

La génération de la microstructure se fait en conditions isothermes et par une hydratation en conditions saturées en eau. L'hydratation est simulée dans le logiciel CemHyd3D par une succession de cycles dissolution / précipitation. Le passage du nombre de cycles au temps d'hydratation se fait par le biais d'un coefficient  $\beta$  selon l'expression (IV.38).

---

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

<sup>2</sup> Le ciment de Montalieu a été utilisé dans une étude menée au NIST avec des chercheurs du LCPC en 1998 [BEN 98].

$$\text{temps} = \beta \times \text{cycles}^2$$

[jours]

IV.38

Nous avons calé les résultats du degré d'hydratation obtenus avec CemHyd3D sur les degrés d'hydratation obtenus expérimentalement par ATG (Figure IV.43). Cela nous a permis d'obtenir un coefficient  $\beta=0,002$ .

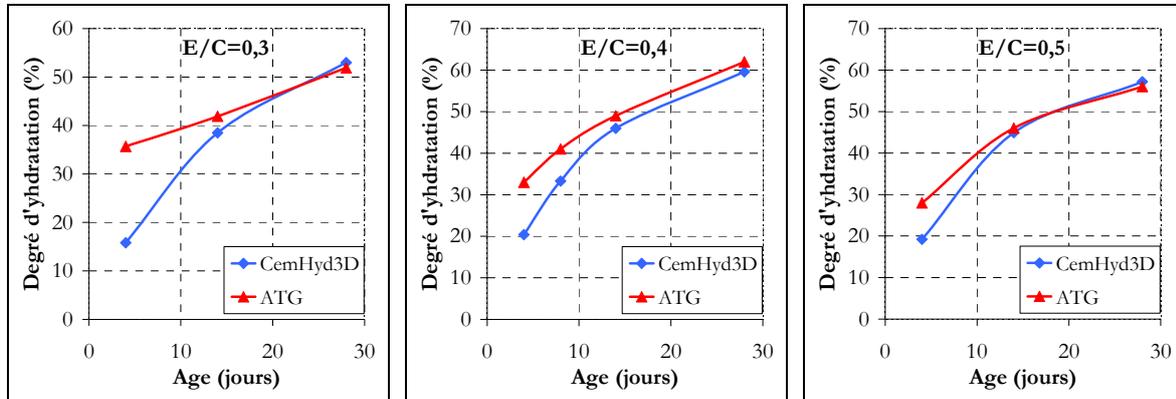


Figure IV.43. Calage du coefficient  $\beta$  sur les résultats d'ATG des trois pâtes de ciment de Montalieu.

Tableau IV.12. Distribution granulaire du ciment de Montalieu

		E/C=0,33		E/C=0,42		E/C=0,5	
		Nombre total de particules	6500	Nombre total de particules	5685	Nombre total de particules	5115
		Voxels Solides	471961	Voxels Solides	412785	Voxels Solides	371397
		Voxels Poreux	528039	Voxels Poreux	587215	Voxels Poreux	628603
Rayon ( $\mu\text{m}$ )	Fraction massique	Nombre de particules		Nombre de particules		Nombre de particules	
1	0,8855	5756		5034		4529	
2	0,0629	409		357		322	
3	0,0268	174		152		137	
4	0,0103	67		59		53	
5	0,0054	35		31		28	
6	0,0032	21		18		16	
7	0,0021	14		12		11	
10	0,0026	17		15		13	
14	0,0007	4		4		3	
20	0,0002	2		1		1	

Les images en trois dimensions ainsi générées sont données respectivement avant et après hydratation par la Figure IV.44 et la Figure IV.45. Sur la Figure IV.44, les grains de ciment sont représentés par des sphères de couleur blanche. Sur la Figure IV.45, c'est la partie poreuse dans laquelle se déroule l'écoulement de gaz qui est représentée par une couleur blanche.

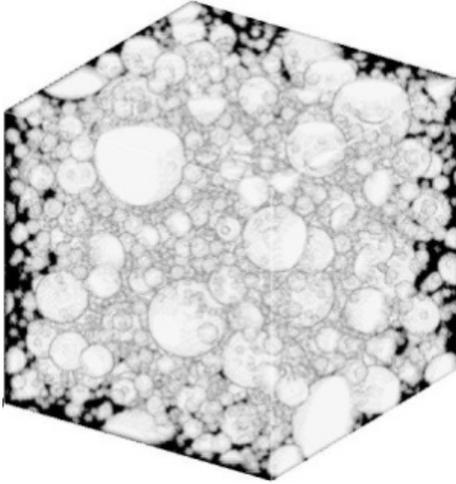


Figure IV.44. Distribution granulaire du ciment avant hydratation générée par CemHyd3D (en blanc).

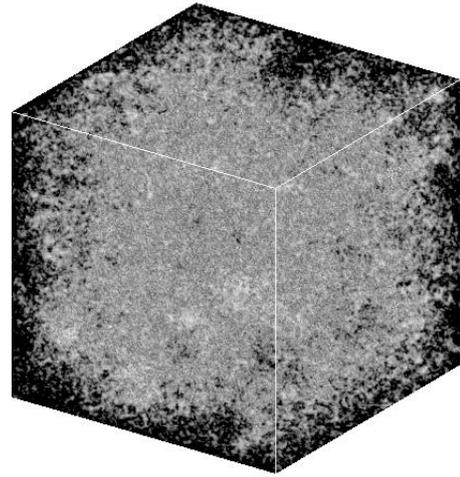


Figure IV.45. Distribution porale de la pâte de ciment après hydratation générée par CemHyd3D (en blanc).

Nous obtenons au final une microstructure comprise dans un cube de 100 voxels de côté dont chaque voxel vaut  $1 \mu\text{m}^3$ .

#### IV.4.2 Calcul de la perméabilité KStokes

Nous considérons un écoulement de fluide incompressible pour un faible nombre de Reynolds, compte tenu de l'échelle à laquelle nous nous plaçons pour cet écoulement. Dans ce cas, l'écoulement est régi par les équations de Stokes données par l'expression (IV.19).

Pour générer un tel écoulement, nous appliquons une différence de pression entre deux facettes parallèles constituant l'amont et l'aval de l'écoulement. Pour les quatre facettes restantes, nous considérons une condition de non glissement (vitesse nulle). À l'interface solide/pore, nous appliquons également une vitesse nulle.

L'application KStokes se base sur la résolution des équations de Stokes directement dans l'image en 3D. Pour cela, nous considérons une discrétisation de type volume finis. Cela nous facilite la tâche étant donnée la géométrie de la microstructure, assemblage de volumes unitaires. Cela évite notamment un remaillage complet et coûteux de l'image. Nous utilisons un maillage décalé pour la vitesse et la pression afin d'obtenir un schéma naturellement stable.

Le découplage des équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement est réalisé par l'algorithme itératif classique SIMPLE [PAT 83] donné par la Figure IV.46.

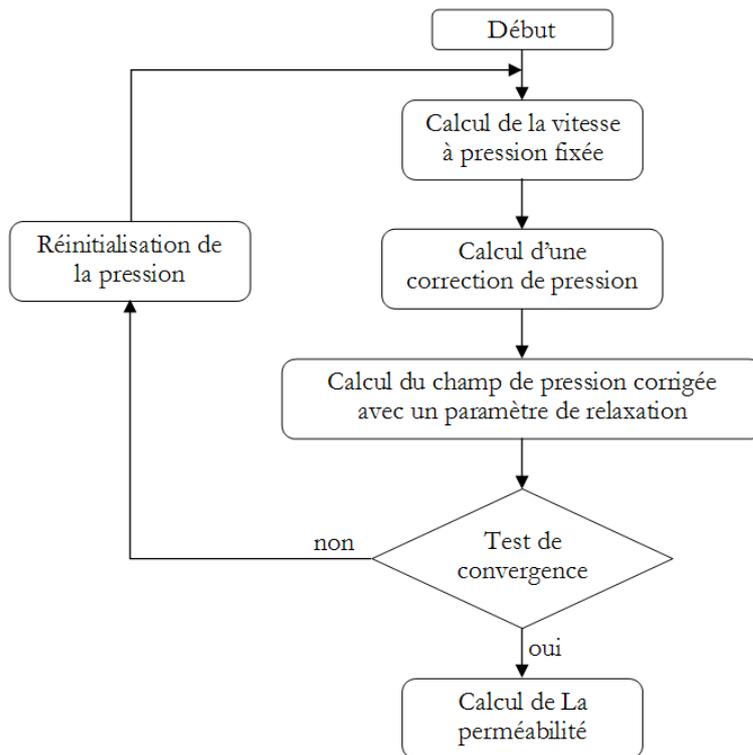


Figure IV.46. Algorithme de SIMPLE [PAT 83].

Le principe de le l'algorithme SIMPLE est le suivant :

- La pression est initialement imposée dans l'image. Dans notre cas, nous imposons un champ de pression variant linéairement entre la pression amont et la pression aval.
- On résout le système d'équations donné par l'équation de conservation, portant uniquement sur la vitesse car la pression est connue.
- Le champ de pression imposé initialement n'est pas correct. Le champ de pression réel peut s'écrire en fonction du champ de pression imposé initialement auquel on ajoute une correction de pression. À l'aide de l'équation de continuité et de l'équation de conservation, il est possible, moyennant la suppression d'un terme, d'obtenir un système d'équations sur la correction de pression fonction du champ de vitesse calculé à l'étape précédente. La suppression du terme est la seule approximation de SIMPLE. On résout le système pour obtenir un champ de correction de pression.
- On calcule le champ de pression avec le champ imposé initialement et la correction de pression. Cette correction étant en général trop élevée à cause du terme ignoré, il est nécessaire de la diminuer à l'aide d'un coefficient de relaxation. Notons que cette étape est le principal défaut de simple, car il n'existe pas de méthode pour choisir a priori le coefficient de relaxation. Si ce coefficient est trop élevé, on n'aura pas de convergence du champ de pression vers le champ réel. S'il est trop faible, il engendrera un temps de calcul long. Un coefficient raisonnable peut être alors trouvé par tâtonnement.

Pour résoudre les différents systèmes obtenus à chaque étape de l'algorithme SIMPLE, nous utilisons un algorithme de gradient conjugué. Pour limiter l'utilisation de l'espace mémoire, les matrices, qui sont pour la plupart diagonales, sont compressées sous forme de trois vecteurs au format de stockage MORSE.

Pour le calcul de la perméabilité, une simulation d'écoulement d'air est faite en se basant sur le même principe de mesures de la perméabilité réalisées dans le Chapitre III. Sur les facettes amont et aval sont appliquées des pressions constantes. Sur les quatre facettes restantes, pour simuler l'étanchéité (obtenue expérimentalement par application d'une résine) nous considérons une condition d'imperméabilité qui se traduit par une vitesse nulle sur les facettes en question. Nous obtenons donc un champ de vitesses de l'écoulement sur la structure tel que démontré par la Figure IV.47 ainsi qu'un champ de pressions donné par la Figure IV.48. La vitesse moyenne du fluide en sortie est calculée à partir de ce champ de vitesses nous permettant de calculer la perméabilité au sens de Darcy par l'expression (IV.20).

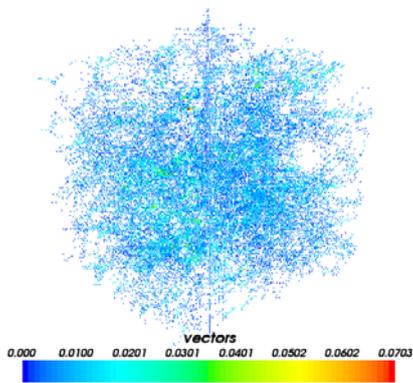


Figure IV.47. Champ de vitesse obtenu dans la porosité de l'image générée par CemHyd3D.

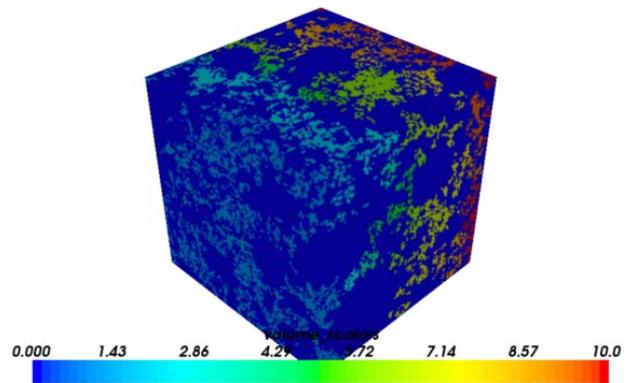


Figure IV.48. Champ de pression obtenu dans la porosité de l'image générée par CemHyd3D.

Les perméabilités ainsi définies ont été calculées pour cinq constructions de microstructure de chacune des pâtes de ciment générées, le résultat est donné par le Tableau IV.13

Tableau IV.13. Perméabilités intrinsèques calculées pour les microstructures générées par CemHyd3D

Rapport E/C	Perméabilité intrinsèque Moyenne ( $10^{-16} \text{ m}^2$ )	Écart type relatif
0,33	4,9	8 %
0,42	17,5	9 %
0,50	104,2	9 %

#### IV.4.3 Analyse et comparaison des résultats

Nous avons ensuite comparé ces perméabilités à celles obtenues expérimentalement ainsi que celles issues du calcul sur le réseau de tubes capillaires (cf. § IV.2.2) et celles calculées à l'aide

de COMSOL Multiphysics® pour l'empilement de type ABC à 80% d'hydratation. Le résultat de cette comparaison est donné par le Tableau IV.14.

Tableau IV.14. Comparaison des perméabilités mesurées et des perméabilités calculées

Rapport E/C	Perméabilité ( $10^{-16} \text{ m}^2$ )			
	Expérimentale	Modèle réseau de capillaires	Modèle CemHyd3D	Modèle d'empilement de sphères (ABC, 80% d'hydratation)
0,33	0,99	0,10	4,9	0,70
0,42	1,34	0,21	17,5	2,87
0,50	2,21	0,30	104,2	6,87

Les valeurs de perméabilité obtenues par les trois modèles sont différentes les unes des autres, cette différence est beaucoup plus remarquée pour des rapports E/C élevés. Les perméabilités mesurées quant à elles se rapprochent plus de celles calculées pour les modèles d'empilement de sphères. Toutes ces perméabilités ont en commun la porosité totale qui est mesurée pour les pâtes de ciment expérimentales et est imposée pour les modèles de réseau de pores et CemHyd3D. Les porosités obtenues par COMSOL sont légèrement différentes des autres. Cela dit, la microstructure générée par CemHyd3D permet d'approcher à un certain degré la géométrie complexe d'une microstructure de pâte de ciment, mais en revanche, la taille minimale des pores est imposée par la taille du voxel qui est de  $1 \mu\text{m}$ . Ceci est loin d'approcher la taille réelle du mode principal de nos matériaux obtenue par porosimétrie au mercure. Le modèle de réseau de capillaires se base sur la distribution de la taille des pores obtenue par PIM. De ce fait, il donne un résultat qui est plus proche des valeurs expérimentales comparé à CemHyd3D. Les perméabilités se rapprochant le mieux des mesures expérimentales restent celles obtenues par COMSOL pour l'empilement ABA, qui ne considère qu'une seule taille de grains de ciment, mais au final nous donne une microstructure assez complexe.

## IV.5 Conclusion

À travers les différents modèles analytiques de perméabilité étudiés, nous avons constaté que la perméabilité obtenue pour un matériau en se basant sur ses propriétés microstructurales est toujours inférieure à celle mesurée pour ce même matériau. Cet écart et parfois dû à une prise en compte partielle du réseau poreux, en plus de la simplification de la forme des pores en des tubes cylindriques. Le modèle LEPTIAB-05 [AMI 05] par son caractère multimodal, donne le résultat le plus proche des mesures expérimentales.

Nous avons ensuite étudié un autre type de modèle donnant la microstructure d'un matériau cimentaire sous forme d'un réseau de tubes capillaires. Cette méthode se base sur une approche statistique de type loi gaussienne effectuée sur les résultats de porosimétrie au mercure. Elle permet de déterminer la distribution statistique de la taille des pores sur laquelle se base notre reconstruction de la microstructure.

Nous avons ensuite construit un modèle basé sur les paramètres de formulation d'une pâte de ciment (E/C, densité et surface spécifique du ciment), et permettant de reproduire sa microstructure par des empilements réguliers de grains sphériques de taille unique calculée à partir des caractéristiques du ciment. Ce modèle nous a permis de démontrer qu'un empilement simple de grains de ciment (de type empilement cubique) peut être assimilé à un réseau de tubes capillaires dont le rayon est calculé à partir des caractéristiques de l'empilement.

Pour introduire la tortuosité du réseau dans nos calculs, nous avons d'abord commencé par démontrer son influence sur la perméabilité, au moyen d'un calcul analytique simple que nous avons étayé par une simulation sous COMSOL®. Puis, nous avons proposé des modèles d'empilement de grains plus compliqués (de type cubique centré, ABA et ABC) intégrant une certaine tortuosité et un réseau de pores plus complexe. Sur la base de ces empilements, une étude paramétrique fut conduite donnant lieu à un modèle empirique pour le calcul de la perméabilité en fonction des paramètres de formulation d'une pâte de ciment.

Enfin, nous avons étudié le modèle CemHyd3D qui nous a permis de générer des pâtes de ciment numériques, sur lesquelles nous avons calculé la perméabilité à l'aide d'un programme de résolution des équations de Stokes en volumes finis appelé KStokes. Nous avons comparé les résultats de ce modèle à ceux obtenus par notre modèle d'empilement de grains, ceux obtenus par les réseaux de tubes capillaires, ainsi qu'aux résultats expérimentaux. Dans ce cas, le modèle d'empilement de type ABC que nous proposons donne le résultat le plus proche des mesures expérimentales.



## Conclusion générale et perspectives

---

Afin d'assurer la meilleure longévité des structures en génie civil, nos efforts doivent être concentrés sur les matériaux utilisés dans leur construction. Le béton est formulé de façon à avoir la résistance requise, définie lors du dimensionnement. Les propriétés mécaniques d'un béton ne peuvent pas, à elles seules, garantir sa durée de vie.

Le but de ce travail de thèse était d'étudier l'évolution d'un indicateur de durabilité, la perméabilité au gaz en fonction de la composition du matériau et de proposer un modèle pouvant prédire cette perméabilité en se basant seulement sur les paramètres de formulation.

Pour mener à terme ce travail, nous avons procédé comme suit :

Dans un premier temps, une revue bibliographique est faite sur la composition des matériaux cimentaires, les méthodes existantes permettant de les formuler, ainsi que la microstructure formée. Cette même partie décrit différents modèles utilisés pour définir la microstructure d'un matériau cimentaire et d'autres donnant sa perméabilité en fonction d'une microstructure préalablement définie, ou construite à partir de données de la porosimétrie au mercure.

Ensuite, nous avons mis en place un programme expérimental visant à caractériser différents types de matériaux cimentaires (pâtes de ciment, mortiers et bétons). Les compositions étudiées ont été choisies de telle sorte à ressembler aux formules de bétons ordinaires et autoplaçants avec deux rapports E/C. Cette caractérisation expérimentale nous renseigne sur la formation de la microstructure, ainsi que la perméabilité au gaz. Une étude paramétrique portant sur les données de formulation des différents matériaux (rapport E/C, addition minérale, utilisation de superplastifiant et variation du volume de pâte dans les mortiers) nous a permis de mettre en évidence l'effet de ces paramètres de formulation sur la formation de la microstructure et l'évolution de la perméabilité au gaz. Plusieurs effets sont recensés :

- La porosité totale et la taille du mode poreux principal augmentent avec l'augmentation du rapport E/C. A plus d'un an de maturité, pour la pâte de ciment, le degré d'hydratation augmente avec le rapport E/C.

La perméabilité au gaz d'une pâte de ciment peut être estimée par le produit de sa porosité et du carré de son rayon critique des pores obtenu par intrusion de mercure.

- Le filler calcaire est un élément inerte par rapport à la porosité à l'eau et la perméabilité. Cela dit, l'ajout de filler calcaire semble avoir une influence sur la microstructure en diminuant la taille du mode poreux principal.
- La variation du volume de pâte dans les mortiers a montré que la porosité de ces derniers augmente avec le volume de pâte. Pour la distribution de la taille des pores, obtenue par porosimétrie au mercure sur les pâtes de ciment et les mortiers à 50% de volume de pâte, la taille du mode poreux principal augmente avec l'augmentation du volume de pâte pour les compositions à  $E/C=0,6$ . L'effet inverse est constaté pour les compositions à  $E/C=0,4$ .

La perméabilité des mortiers varie proportionnellement au volume de pâte pour tous les mortiers, à condition que le compactage du matériau soit suffisant. La perméabilité des mortiers peut être estimée à partir de la perméabilité de la pâte en utilisant le modèle de Maxwell.

Tous ces résultats suggèrent que les indicateurs étudiés (porosité, perméabilité) sont en grande partie influencés par la composition de la pâte pure (eau + ciment) ainsi que sa proportion dans le matériau. La construction d'un modèle de perméabilité d'un béton peut s'envisager à partir d'un modèle de perméabilité de la pâte du béton. Le passage de la perméabilité de la pâte à celle des mortiers ou des bétons peut se faire par le biais d'un modèle tel que le modèle de Maxwell.

Les résultats obtenus par caractérisation de la microstructure servent de données d'entrée pour les modèles que nous étudions dans le dernier chapitre. Les résultats de la perméabilité sont utilisés pour comparer la modélisation à la mesure.

Enfin, nous avons effectué une modélisation de la perméabilité d'un matériau cimentaire. Pour commencer, nous avons proposé l'étude de deux modèles analytiques se basant essentiellement sur la distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure. Le premier modèle est celui de Katz-Thompson, il ne prend en compte que la dimension prépondérante de pores. Le second est celui développé au LEPTIAB, il permet la prise en compte de plusieurs modes de pores. Pour un cas monomodal, le modèle LEPTIAB ainsi que celui de Katz-Thompson donnent des perméabilités similaires qui restent inférieures à la perméabilité mesurée. La prise en compte de plus de modes poreux pour le modèle LEPTIAB permet de mieux estimer la perméabilité expérimentale, mais les perméabilités obtenues restent tout de même inférieures aux perméabilités mesurées. Nous avons étudié un modèle permettant de représenter la microstructure par un réseau de capillaires, ce modèle se base sur une distribution statistique de type gaussien calée sur les résultats de la porosimétrie au mercure. La perméabilité est calculée par l'application de la loi de Poiseuille dans les capillaires du réseau. Cette modélisation donne elle aussi des perméabilités inférieures aux perméabilités mesurées.

La porosimétrie au mercure permet de modéliser la microstructure à l'aide de réseaux de tubes capillaires. Cette représentation de la microstructure est évidemment très simple et très éloignée de la géométrie complexe de la porosité du matériau réel. Nous avons néanmoins constaté que la perméabilité mesurée est bien approchée par le produit de la porosité et du carré du rayon critique des pores. Nous avons alors décidé de construire une microstructure simple permettant d'accéder à la porosité et au rayon critique des pores à partir de la composition. Nous avons opté pour un modèle d'empilement de sphères. Ce type de représentation est utilisé dans la littérature par Van Breugel [BRE 91], Bentz et al. [BEN 97] et Pignat [PIG 03] pour modéliser la microstructure d'une pâte de ciment.

La suite de la modélisation s'est orientée vers la construction de ce modèle de microstructure pour des pâtes de ciment. Ce modèle se base sur les paramètres de formulation (densité et surface spécifique du ciment anhydre ainsi que le rapport E/C). Il se présente sous forme d'empilements réguliers de sphères représentant les grains de ciment anhydre. La prise en compte de l'hydratation à travers un bilan volumique d'hydratation permet une hydratation des sphères par une augmentation concentrique de leur volume.

Nous avons montré qu'un empilement cubique simple a la même perméabilité qu'un réseau de tubes capillaires de section équivalente à la section de sortie du réseau obtenu par l'empilement cubique. Nous avons étudié l'évolution du rayon de pores obtenu pour cet empilement en fonction de la surface spécifique. Les rayons de pores, correspondant aux rayons critiques des matériaux simulés, sont obtenus pour des surfaces spécifiques supérieures à la surface spécifique blaine. Nous avons proposé d'apporter une correction empirique sur la surface spécifique afin d'approcher le rayon critique de pores mesuré expérimentalement.

Nous avons également calculé la perméabilité de différents empilements de sphère, par la résolution des équations de Stokes. Cette résolution est effectuée pour un écoulement de fluide newtonien incompressible dans la microstructure générée. Quatre types d'empilements (cubique, cubique centré, ABA et ABC) sont présentés afin de varier les microstructures et d'approcher au mieux les mesures expérimentales par le modèle.

Une étude paramétrique a été faite sur les quatre empilements. Cette étude paramétrique nous a permis de proposer un modèle donnant la perméabilité en fonction des paramètres de formulation (E/C et  $S_p$ ). Dans cette modélisation, nous avons considéré que la densité du ciment est fixe, et nous avons effectué nos simulations pour 80% d'hydratation, degré d'hydratation proche des degrés d'hydratation mesurés pour nos matériaux.

Le modèle que nous proposons permet d'estimer la perméabilité pour un seul degré d'hydratation. En effectuant des simulations sur des empilements de sphères en considérant différents degrés d'hydratation, nous pourrions intégrer cette donnée dans notre modèle. Cette démarche n'a pu être effectuée, car les simulations permettant la génération des microstructures et le calcul des perméabilités sont très coûteuses en temps de calcul.

Le modèle d'empilement de sphères que nous proposons permet de bien estimer la perméabilité d'un matériau cimentaire à partir de sa composition. Cela dit, les représentations utilisées restent simples et les sphères utilisées sont de taille unique, ce qui n'est pas vraiment le cas des ciments réels.

Nous avons alors étudié le modèle CemHyd3D développé au NIST. Ce modèle permet de représenter une pâte de ciment par empilement de sphères de différentes tailles. Ces tailles des sphères sont déduites de la distribution granulaire du ciment. Ce modèle utilise des grains numérisés formés par des voxels cubiques de 1  $\mu\text{m}$  de côté. La perméabilité selon Darcy est obtenue après une résolution de type volumes finis des équations de Stokes à l'aide d'un code qui a été développé au LEPTIAB à cet effet. Dans le cas d'un écoulement de fluide newtonien incompressible, cette résolution nous donne un profil de vitesse nous permettant le calcul la perméabilité.

Nous avons comparé les résultats des différents modèles étudiés et ceux de notre modèle aux résultats des mesures expérimentales. Il s'avère que le modèle qui approche le mieux les mesures est celui que nous proposons pour un empilement de type ABC. Le modèle proposé par le NIST considère une taille minimale de voxel de 1  $\mu\text{m}$ , ce qui le place loin des échelles réelles de porosité pour les matériaux étudiés.

Une étude paramétrique, du modèle d'empilement de sphères que nous avons proposé, incluant différents degrés d'hydratation s'inscrit dans les perspectives de notre travail. Cela nous permettra d'inclure le degré d'hydratation comme paramètre dans le modèle d'estimation de la perméabilité à partir des paramètres de formulation que nous proposons.

Une étude expérimentale de la perméabilité des bétons avec différents volumes de pâte de ciment permettra de choisir avec plus de précision le modèle de passage de la perméabilité de la pâte de ciment à celle du béton. La différence que l'on peut relever par rapport aux mortiers réside dans la prise en compte de l'auréole de transition dans le modèle.

Une étude expérimentale de l'effet du degré de saturation sur la perméabilité permettrait d'intégrer la notion de saturation (totale ou partielle) dans notre modèle d'empilement de sphère.

Le modèle CemHyd3D peut être affiné afin d'avoir une meilleure résolution, s'approchant ainsi de l'échelle des matériaux cimentaires. Cela peut se faire en réduisant la taille du voxel élémentaire et en augmentant la taille totale de l'image.

Le couplage avec les phénomènes de dissolution / précipitation se manifestant au cours de l'hydratation permettrait d'approcher la morphologie d'un ciment en cours d'hydratation et ne pas se cantonner aux formes sphériques utilisées pour nos simulations. À cet effet un effort particulier doit être concentré pour intégrer les successions d'équilibres chimiques et stœchiométriques du processus d'hydratation.

L'élargissement des techniques d'investigation permettrait aussi de mieux suivre la microstructure cimentaire en formation durant la germination et la nucléation des produits d'hydratation (tomographie, microscopie électronique à balayage, résonance magnétique nucléaire).



## *Références bibliographiques*

- [ABB 00] A. Abbas, M. Carcassès, J.P. Ollivier. The importance of gas permeability in addition to the compressive strength of concrete. Magazine of Concrete Research, 52 (1), 2000, 1-6.
- [ADA 05] P. Adamiec, J.C. Benezet, A. Benhassaine. Relation entre cendre volante silico-alumineuse et son charbon, Poudres & Grains, 15 (3), 2005, 35-46.
- [AFGC 04] AFGC. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages. Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction. État de l'art et guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité. Documents scientifiques et techniques. Association Française de Génie Civil, 2004.
- [AFPC 97] Sous la direction de J.P. Ollivier, Les résultats des essais croisés AFREM pour la détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau des bétons, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Toulouse, 1997, 59-64.
- [AIT 00] P. C. Aïtcin. Cement of yesterday and today. Concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research, 30(9), 2000, 1349-1359.
- [AIT 01] P. C. Aïtcin. Bétons Haute Performance, éditions Eyrolles, Paris, 2001.
- [AIT 99] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, S. Sammartino. Analytic modelling and experimental study of the porosity and permeability of porous medium – application to cement mortars and granitic rock. Magazine of Concrete Research, 51 (6), 1999, 391-396.
- [AIT 02] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, P. Dumargue, S. Sammartino. A new model to calculate water permeability of cement based materials from MIP results, Advances in Cement Research, 14 (2), 2002, 43-49.
- [AMI 05] O. Amiri, A. Aït-Mokhtar, M. Sarhani. Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests. Advances in Cement Research, 17 (1), 2005, 39-45.
- [ASS 04] S. Assié. Durabilité des bétons autoplaçants. Doctorat de l'INSA de Toulouse, France, 2004.
- [ATA 09] H.N. Atahan, O.N. Oktar, M.A. Tasdemir. Effects of water-cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. Construction and Building Materials, 23, 2009, 1196-1200.

- [BAR 94] V. Baroghel-Bouny. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthodes, analyse, interprétations, LCPC, Paris, 1994.
- [BAR 96] J. Baron, J-P. Ollivier & al, Les Bétons : Bases et données pour leur formulation, Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Éditions Eyrolles, Paris, 1996.
- [BAR 98] V. Baroghel-Bouny. Texture and moisture properties of ordinary and high-performance cementitious materials, Proceeding of the International Rilem Conference, Concrete from Material to Structure, Arles, 1998.
- [BAR 06] V. Baroghel-Bouny. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. Cement and Concrete Research, 37 (1), 2007, 414-437.
- [BEA 72] J. Bear. Dynamics of fluids in porous media, Dover publications Inc, New York, 1972.
- [BEN 83] J. Bensted. Hydration of Portland Cement. Pergamon Press, S. N. Ghosh Editor, New York, 1983.
- [BEN 95] D.P. Bentz, E.J. Garboczi. Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: Relationship to sand and critical pore diameter. Cement and Concrete Research, 25 (4), 1995, 790-802.
- [BEN 97] D.P. Bentz. Three dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development, Journal of The American Ceramic Society, 80 (1), 1997, 3-21.
- [BEN 97b] D.P. Bentz. Guide to using CEMHYD3D: A three-dimensional cement hydration and microstructure development modelling package. NIST internal Report 5977, 1997.
- [BEN 98] D.P. Bentz, V. Waller, F DeLarrard. Prediction of Adiabatic Temperature Rise in Conventional and High-Performance Concretes Using a 3-D Microstructural Model, Cement and Concrete Research, 28 (2), 1998, 285-297.
- [BEN 00] D.P. Bentz. A three-dimensional cement hydration and microstructure development modelling package. Version 2.0. NIST internal Report 6485, 2000.
- [BEN 07] D.P. Bentz, N.S. Martys. A Stokes permeability solver for three-dimensional porous media. NIST internal Report 7416, 2007.
- [BER 87] A.C.J. Berlage. Strength development of hardening concrete, PhD thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1987.

- [BER 04] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. Polder. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, WILEY-VCH, ISBN: 3527308008, 2004, 3-19.
- [BER 04b] G. Bernier. Formulation des bétons. Techniques de l'ingénieur, base : Structure et gros œuvre, dossier C2210, 2004.
- [BIJ 88] J.M. Bijen, J.A. Larbi, S. Zhao. The transition zone between cement paste and inserts, Research in civil engineering materials, annual report, 1988.
- [BOG 52] R.H. Bogue. La chimie du ciment de Portland. Édition Eyrolles, Paris, 1952.
- [BRE 91] K. Van Breugel. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, PhD thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1991.
- [BRE 95] K. Van Breugel. Simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) Theory, Cement and Concrete Research, 25 (2), 1995, 319-331.
- [BRU 64] S. Brunauer, L.E. Copland. The chemistry of concrete, Scientific American, 1964, 210 (4), 80-89.
- [BUR 06] N. Burlion, D. Bernard, D. Chen. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. Cement and Concrete Research, 36 (2), 2006, 346-357.
- [BUR 07] N. Burlion, T. Rougelot, D. Bernard. Microtomographie et fissuration : cas d'un composite ciment-verre en cours de lixiviation. 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, 2007, 27-31.
- [CAQ 37] A. Caquot. Le rôle des matériaux inertes dans le béton. Mémoire de la Société des ingénieurs civils de France, 1937, 562-582.
- [CAR 03] S. Caré. Influence of aggregate on chloride diffusion coefficient into mortar. Cement and Concrete Research, 33 (7), 2003, 1021-1028.
- [CAR 86] S.C. Carniglia. Construction of tortuosity factor from porosimetry. Journal of catalysis, 102 (2), 1986, 401-418.
- [CHA 04] H. Le Chatelier. Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer. Édition Dunod, 1904. Dans Thèse Delmi, université de La Rochelle, 2004.
- [CHO 06] M. Choinska. Effet de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure, Doctorat de l'École Centrale de Nantes et de l'Université de Nantes, 2006.

**[COL 06]** C. Coll. Endommagement des roches argileuses et perméabilité induite au voisinage d'ouvrages souterrains, Doctorat de l'université Joseph Fourier Grenoble I, 2006.

**[COO 99]** R.A. Cook, K.C. Hover. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29 (6), 1999, 933-943.

**[COU 96]** F. Couture, W. Jomaa, J-R. Puiggali. Relative permeability relations: A key factor for a drying model. *Transport in Porous Media*, 23 (3), 1996, 303-335.

**[DEB 08]** F. Deby. Prise en compte des aspects probabilistes dans la prédiction de la durée de vie des structures en béton : application à la pénétration des chlorures, Doctorat de l'INSA de Toulouse, 2008.

**[DEL 97]** A. Delagrave, J.P. Bigas, J.P. Ollivier, J. Marchand, M. Pigeon. Influence of the interfacial zone on chloride diffusivity of mortars. *Advanced Cement Based Material*, 5, 1997, 86-92.

**[DEL 04]** M. Delmi. Étude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons, Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2004.

**[DEL 06]** M. Delmi, A. Aït-Mokhtar, O. Amiri. Modelling the coupled evolution of hydration and porosity of cement-based materials, *Construction and Building Materials*, 2006, 20 (7), 504-514.

**[DES 92]** R. Deshpande, D. W. Hua, D. M. Smith, C. J. Brinker. Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. Effects of surface tension. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992, 144, 32-44

**[DIA 85]** S. Diamond. Very high strength cement-based materials- a prospective, in: J. Francis Young (Ed). *Materials research Society, Symposia Proceedings*, 1985, 42, 233-243, Pittsburgh, PA.

**[DIA 86]** S. Diamond. The microstructure of cement paste in concrete. In proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 1, 1986, 122-147.

**[DIA 93]** S. Diamond, D. Bonen. Microstructure of hardened cement paste – A new interpretation. *Journal of American Ceramic Society*, 76 (12), 1993, 2993-2999.

**[DIA 00]** S. Diamond. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distribution in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 (10), 2000, 1517-1525.

**[DIA 01a]** S. Diamond, J. Huang. The ITZ in concrete – a different view based on image analysis and SEM observations, *Cement and Concrete Composites*, 23 (2-3), 2001, 179-188.

- [DIA 01b]** S. Diamond. Considerations in image analysis as applied to investigations of the ITZ in Concrete, Cement and Concrete Composites, 23 (2-3), 2001, 171-178.
- [DOR 00]** L. Dormieux, E. Lemarchand. Modélisation macroscopique du transport diffusif – Apport des méthodes de changement d'échelle d'espace. Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP, 55 (1), 2000, 15-34.
- [DRE 86]** G. Dreux. Nouveau guide du béton, Eyrolles, 5<sup>ème</sup> Edition, Paris, 1986.
- [FAU 44]** J. FAURY. Le béton - Influence de ses constituants inertes - Règles à adopter pour sa meilleure composition, sa confection et son transport sur les chantiers. 3<sup>e</sup> édition, Dunod, 1944.
- [FEL 68]** R.F. Feldman, P.J. Sereda. A model of hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, Materials and Structures. 1 (6), 1968, 509-520.
- [FRI 83]** G. Frigione. Gypsum in cement. Pergamon Press, S. N. Ghosh Editor, New York, 1983, 485-535
- [GAL 07]** E. Gallucci, K. Scrivner, A. Groso, M. Stapanoni, G. Maragaritondo. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography ( $\mu$ CT). Cement and Concrete Research, 37 (3), 2007, 360-368.
- [GAR 90]** E.J. Garboczi. Permeability, diffusivity and microstructural parameters: a critical review. Cement and Concrete Research, 20 (4), 1990, 591-601.
- [GAR 95]** E.J. Garboczi, L.M. Schwartz, D.P. Bentz. Modelling the influence of interfacial zone on the DC electrical conductivity of mortar. Advanced Cement Based Material, 2 (5), 1995, 169-181.
- [GAR 96]** E.J. Garboczi, D.P. Bentz. Modelling the microstructure and transport properties of concrete. Construction and Building Materials, 10 (5), 1996, 293-300.
- [GAR 97]** E.J. Garboczi, D.P. Bentz. Analytical formulas for interfacial transition zone properties. Advanced Cement Based Material, 6 (3-4), 1997, 99-108.
- [GEN 08]** F. Gendron. Modélisation de la perméabilité des pâtes de ciment, Rapport de stage de Master, Université de La Rochelle, 2008.
- [GEN 09]** F. Gendron, Ph. Turcry, J. Lux, A. Hamami, A. Aït-Mokhtar. Influence du Modèle de microstructure d'un matériau cimentaire sur la prédiction de sa perméabilité. 27<sup>èmes</sup> Rencontres de l'AUGC, Saint Malo, 3-5 juin 2009.

- [**GRA 80**] J. Grandet, J-P. Ollivier. New method for the study of cement-aggregate interfaces, in: Proceeding of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. III, 1980, 85-95.
- [**HUI 03**] H. Li, H. Xiao, J. Yuan, J. Ou. Microstructure of cement mortar with nano-particles, Composites Part B: engineering, 35 (2), 2004, 185-189.
- [**JEN 00**] H.M. Jennings, P.D. Tennis. A model for two types of calcium hydrates on the microstructure of Portland cement pastes. Cement and Concrete Research, 30 (6), 2000, 855-863.
- [**JOH 01**] B. Johannesson, P. Utgenannt. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. Cement and Concrete Research, 31 (6), 2001, 925-931.
- [**KHA 96**] K. Khayat, Effect of silica fume on fresh and mechanical properties of concrete, CANMET-ACI Course on Fly Ash, Slag, Silica Fume, Other Pozzolanic Materials and Superplasticizers in Concrete, Ottawa, 1996, 34p.
- [**KLI 41**] L.J. Klinkenberg. The permeability of porous media to liquids and gases. American Petroleum Institute, Drilling and Production Practice, 1941, 200-213.
- [**KNU 84**] T. Knudsen. The dispersion model for hydration of Portland cement: 1. General concepts. Cement and Concrete Research, 14 (5), 622-630, 1984.
- [**KOL 89**] J.J. Kollek. The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method – a recommendation. Materials and Structures, 22, 1989, 225-230.
- [**KOZ 27**] J. Kozeny. Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. Sitzungsber. Academy of Science of Vienna, 136, 1927, 271-306. Dans Thèse O. Bonnefoy, École Nationale Supérieure des Mines de St Etienne, 2005.
- [**LAR 00**] F. de Larrard. Structure granulaire et formulation des bétons. OA34 LCPC, 2000.
- [**LAR 02**] F. de Larrard. Construire en béton. Presses de l'ENPC, 2002.
- [**LAR 99**] F. de Larrard, T. Sedran. Une nouvelle approche de la formulation des bétons. Les annales du Bâtiment et des Travaux Publics, 6, 1999, 39-54.
- [**LEA 70**] F. M. Lea. Chemistry of cement and concrete. Edward Arnold Ltd., London, 3<sup>rd</sup> edition, 1970. Dans Thèse Delmi, Université de La Rochelle, 2004.
- [**LOU 96**] A. Loukili. Étude du retrait et du fluage de béton à ultra-hautes performances, Doctorat de l'École Centrale de Nantes, 1996.
- [**MAS 82**] J.C. MASO. La liaison pâte-granulats, dans 'Le béton hydraulique'. Presse de l'ENPC, Paris, 1982, 247-259.

- [MEN 04] A. Menou. Étude du comportement thermomécanique des bétons à haute température : Approche multiéchelles de l'endommagement thermique, Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2004.
- [MIC 06] F. Michel, L. Courard, Apport de la granulométrie laser dans la caractérisation physique des fillers calcaires. Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton (RF)<sup>2</sup>B. Toulouse, 2006, 40-49.
- [MON 07] J. Monge. Fissuration des mortiers en couches minces – Effets de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation. Doctorat l'École Normale Supérieure de Cachan, 2007.
- [MON 04] J.P. Monlouis-Bonnaire, J. Verdier, B. Perrin, Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 34, 2004, 737-744.
- [MOR 92] M. Moranville-Regourd. Microstructure des B.H.P., dans 'Les bétons à Hautes Performances : caractérisation, durabilité, applications', Presse de l'ENPC, Paris, 1992, 25-44.
- [MOU 03] P. Mounanga, Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retrait, propriétés thermophysiques, Doctorat de l'Université de Nantes, 2003.
- [NEV 95] A. M. Neville, *Properties of Concrete*, 4<sup>th</sup> Edition, Wesley Longman Limited, Harlow, 1995.
- [NEV 00] A. M. Neville, *Propriétés des bétons*, 4<sup>ème</sup> Edition, Éditions Eyrolles, Paris, 2000. Version traduite par le Centre de Recherches Universitaires sur le Béton.
- [OKA 03] H. Okamura, M. Ouchi. Self-compacting concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1, 2003, 5-15.
- [OLL 95] J-P. Ollivier, J.C. Maso, B. Bourdette. Interfacial transition zone in concrete. *Advanced Cement Based Materials*, 2(1), 1995, 30-38.
- [OMI 06] O. Omikrine Metalssi. Étude des couplages hydratation-échanges hydriques-carbonatation dans les mortiers modifiés polymères. Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2006.
- [ØRE 02] P-E. Øren, S. Bakke, Process reconstruction of sandstones and prediction of transport properties, *Transport in Porous Media*, 46, 2003, 311-343.
- [PAP 89] V.G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, 1(11), 1989, 110-122.

**[PAP 91]** V.G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, 8(2), 1991, 186-196.

**[PAT 83]** S.V. Patankar. *Numerical Heat transfer and Fluid Flow*. Hemisphere Publishing Corporation. Taylor & Francis Group. New York, USA, 1983.

**[PER 92]** D. Perraton, A. Carles-Gibergues. P.C. Aïtcin. La perméabilité vue par le chercheur, dans les bétons à hautes performances – caractérisation, durabilité, applications, Presses de l'ENPC, 1992, 289-310.

**[PER 92b]** D. Perraton. La perméabilité au gaz des bétons hydrauliques, Doctorat de l'INSA de Toulouse, 1992.

**[PIC 01]** V. Picandet, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons, Doctorat de l'Université de Nantes, 2001.

**[PIG 81]** M. Pigeon. Composition et hydratation du ciment Portland. Dans Séminaire : Progrès dans le domaine du béton, 1891, 36-72. Dans Thèse Delmi, université de La Rochelle, 2004.

**[PIG 03]** C. Pignat. Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité. Doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse. 2003.

**[PIG 05]** C. Pignat, P. Navi, K. Scrivener. Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination. *Materials and Structures*, 38, 2005, 459-466.

**[POP 05]** A-M. Poppe, G. De Schutter. Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*, 35, 2005, 2290-2299.

**[POW 46]** T.C. Powers, T.L. Brownyard. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, *ACI Journal, Proc.*, 43 Part 1 to 9, 1946, 47-48.

**[POW 48]** T. C. Powers, T. L. Brownyard. Study of the physical properties of hardened cement paste, 22, 1948. Dans Thèse Delmi, université de La Rochelle, 2004.

**[POW 58]** T. C. Powers. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 1(41), 1958, 1-6.

**[POW 60]** T. C. Powers. Physical properties of cement paste. Chemistry and cement, 4th international symposium, 1960, 577-609.

**[RIE 96]** B. Riecken. Kapillares saugen im oberflächenbereich Poröser festkörper – Eine parameterstudie. PhD thesis, University of Aschen, 1996. In: Ait-Mokhtar et al., *Magazine of Concrete research*, 1999.

- [ROS 89] A. M. Rosenberg, J. M. Gaidis. A new mineral admixture of high-strength concrete. *Concrete International*, 11(4), 1989, 31-36.
- [ROU 09] T. Rougelot, F. Skoczylas, N. Burlion. Water desorption and shrinkage in mortar and cement pastes: Experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 39 (1), 2009, 36-44.
- [ROZ 07] E. Roziere, Étude de la durabilité des bétons par une approche performantielle. Doctorat de l'École Centrale de Nantes, 2007.
- [SAK 06] E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, M. Daimon. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. *Cement and Concrete Research*, 36(11), 2006, 2049-2053.
- [SAN 96] M.A. Sanjuan, R Munoz-Martialay. Modelling of the concrete air permeability evolution over time. *Materials Letters*, 1996, 269-272.
- [SCR 94] K. Scrivener, P.L. Pratt. In RILEM TC 108, State of the art report, Chapman & Hall, New York, 1994.
- [SEB 06] Y. Sébaïbi, R.M. Dheilly, B. Beaudoin, M. Quénebec. The effect of various slaked limes on the microstructure of lime–cement–sand mortar, *Cement and Concrete Research*, 36(5), 2006, 971-978.
- [SED 94] T. Sedran, F. De Larrard. RENÉ-LCPC - Un logiciel pour optimiser la granularité des matériaux de génie civil. Note technique, Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, N°149, Novembre-Décembre 1994.
- [SED 99] T. Sedran. Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants. Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, France, 1999.
- [SEL 87] E. Sellevold. The function of condensed silica fume in high-strength concrete. Symposium on utilization of HSC, Trondheim, Norvège, 1997, 39-50.
- [SKO 03] F. Skoczylas, O. Coussy, Z. Lafhaj. Sur la fiabilité des mesures de perméabilité hétérogènes par injection de gaz. Micro-pulse test. *Revue Française de Génie Civil*, 7 (4) 2003, 451-469.
- [TAY 86] H.F.W. Taylor. Chemistry of cement hydration. In Proceeding of the 8<sup>th</sup> international congress on the chemistry of cement, Vol. 1, Rio de Janeiro, 1986, 82-110. In Delmi et al., *Construction and Building Materials*, 2006.
- [TAY 87] H.F.W. Taylor. A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solution. *Advances in Cement Research*, 1(1), 5-17, 1987.
- [TAY 90] H.F.X. Taylor, *Cement chemistry*. San Diego: Academic Press Limited, 1990.

[**THI 03**] M. Thiery, G. Villain, G. Platret. Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete. Proceeding of the 9<sup>th</sup> English Conference on Advances in Cement and Concrete, Copper Mountain (USA), 2003, 481-490.

[**THI 07**] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, G. Platret. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. Cement and Concrete Research, 37, 2007, 1047-1058.

[**THO 99**] J. J. Thomas, H. M. Jennings, A. J. Allen. The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques. Concrete Science and Engineering 1, 1999, 45-64.

[**TOR 92**] S. Torquato, B. Lu. Nearest-surface distribution functions for polydispersed particle system, Physical Review A, 45, 1992, 5530-5544.

[**TOR 99**] J-M. Torrenti, O. Didry, J-P. Ollivier, F. Plas. La dégradation des bétons. Couplage fissuration – Dégradation chimique. Edition Hermès, 1999.

[**TUR 04**] Ph. Turcry. Retrait et fissuration des bétons autoplaçants. Influence de la formulation. Doctorat de l'École Centrale de Nantes, 2004.

[**WIN 94**] D.N. Winslow, M.D. Cohen, D.P. Bentz, K.A. Snyder, E.J. Garboczi. Percolation and pore structure in mortars and concrete. Cement and Concrete Research, 24, 1994, 25-37.

[**WAL 96**] V. Waller, F. De Larrard, P. Roussel. Modelling the temperature rise in massive HPC structures, 4<sup>th</sup> International Symposium on Utilization of High-Strength/High-Performance Concrete, Paris, 1996, 415-421.

[**YAN 03**] C.C. Yang, S.W. Cho. Influence of aggregate content on the migration coefficient of concrete materials using electrochemical method. Material Chemistry and Physics, 80, 2003, 752-757.

[**YE 06**] G. Ye, P. Lura, K. Van Breugel. Modelling of water permeability in cementitious materials. Materials and Structures, 39, 2006, 877-885.

[**YE 07**] G. Ye, X. Liu, G. De Schutter, A-M Poppe, L. Taerwe. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. Cement and Concrete Composites, 29, 2007, 94-102.

[**YUR 03**] I. Yurtdas. Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire : Étude expérimentale sur mortiers. Doctorat de l'Université de Lille, 2003.

## Annexe A

### Fabrication des bétons et mortiers

---

#### ♦ *Mortiers*

Les mortiers étudiés ont été fabriqués par gâchées de 5+0,5 litres, dans le malaxeur de la figure A.1. Ce dernier ayant une capacité de 6 litres, et une vitesse variable, nous a permis de préparer les mortiers selon la procédure suivante :

- Placer les constituants dans la cuve du malaxeur avec le sable au fond ;
- Malaxer le tout à sec pendant 30 secondes ;
- Ajouter l'eau tout en malaxant sur une durée de 30 secondes ;
- Ajouter le superplastifiant ;
- Malaxer le tout encore pendant une minute à vitesse lente ;
- Racler les parois de la cuve avec une spatule ;
- Malaxer pendant 1 min 30 à vitesse plus rapide.

#### ♦ *Bétons*

Les bétons préparés au LEPTIAB ont été formulé par gâchée de 16 litres, dans le mélangeur de la figure A.2, respectant la procédure de malaxage suivante :

- Placer les constituants du plus grossier au plus fin dans la cuve du mélangeur ;
- Malaxer à sec pendant 30 secondes ;
- Ajouter l'eau pendant 30 secondes malaxeur en marche ;
- Arrêter le malaxeur et ajouter le superplastifiant à la surface du béton ;

→ Malaxer pendant 2 minutes.



*Figure A.1. Malaxeur à mortiers*



*Figure A.2. Mélangeur à bétons*

## Annexe B

### Mesure de la porosité à l'eau

---

Au cours de l'essai, l'échantillon passe par quatre phases distinctes :

♦ *Phase 1 (saturation sous vide de l'échantillon) :*

Dans cette étape, l'échantillon est placé dans un récipient disposé à l'intérieur d'un dessiccateur en verre (figure B.1). Si on sature plusieurs échantillons en même temps, il faut procéder de telle sorte à bien les espacer afin de laisser leurs faces accessibles à l'eau de saturation. Le dessiccateur est relié à une pompe à vide capable de maintenir un vide absolu de 266 Pa (2mm Hg), un manomètre et un thermomètre sont placés à côté du récipient à l'intérieur du dessiccateur afin de contrôler la pression et la température dans ce dernier. La mesure se fait suivant les étapes suivantes :

- Mise en marche de la pompe, et maintenir un vide à l'intérieur du dessiccateur (pression proche de 2mm Hg) pendant 4 heures, cela permet un dégazage de l'échantillon.
- Au bout de 4 heures, on ferme la vanne reliant le dessiccateur à la pompe afin de vérifier que la pression intérieure au dessiccateur est stable. Dans le cas contraire, le pompage est répété afin de continuer le dégazage de l'échantillon.
- Une fois le vide stabilisé, on ouvre la vanne permettant l'introduction du liquide de saturation dans le récipient contenant l'échantillon, tout en maintenant la pompe en marche. La pression augmente alors légèrement jusqu'à atteindre celle de la vapeur saturante (18 mm Hg, pour une température de 20°C environ). La température est contrôlée pour éviter la formation de glace au cœur de l'échantillon entraînant la destruction de celui-ci. Le remplissage du récipient doit se faire de façon à couvrir l'échantillon d'une lame d'eau d'environ 20 mm en 20 minutes, afin de laisser le gaz de la vapeur d'eau pénétrer la matrice poreuse.
- Dès que le remplissage est terminé, le robinet d'arrivée d'eau est fermé, et le pompage se poursuit pour maintenir l'enceinte à la vapeur d'eau saturante. La température est contrôlée

régulièrement, en cas de baisse de celle-ci jusqu'à une température proche de 8°C, on arrête le pompage temporairement pour permettre à la température d'augmenter (> 15°C) et ainsi on évite la formation de glace.

- La saturation sous vide se poursuit pendant 24 heures, à noter qu'il est possible d'arrêter le pompage pendant plusieurs heures si l'étanchéité de l'enceinte est parfaitement assurée.
- On ouvre ensuite le dessiccateur pour mettre le récipient contenant l'échantillon à la pression atmosphérique pendant 24 heures en le fermant pour éviter une éventuelle contamination ou évaporation de l'eau.

♦ **Phase 2 (Pesée dans l'eau) :**

Après 24 heures à pression atmosphérique, l'échantillon est pesé une première fois dans l'eau à l'aide d'une balance hydrostatique, la masse de l'échantillon immergé  $M_{eau}$  est alors obtenue.

♦ **Phase 3 (Pesée de l'échantillon saturé) :**

Après la deuxième phase, on sort l'échantillon de l'eau en prenant soin de légèrement essuyer ses faces pour qu'il n'y ait plus d'eau en trop, en suite on le pèse à l'air et ainsi la masse de l'échantillon saturé  $M_{air}$  est obtenue.

♦ **Phase 4 (Séchage de l'échantillon et masse sèche) :**

A cette étape l'échantillon est mis dans une étuve à une température de 60°C ou 80°C, et si l'échantillon ne doit plus servir par la suite, on peut même le sécher à une température de 105°C. Il faut savoir qu'à cette température l'échantillon sera partiellement détruit et sa porosité se verra augmentée si jamais on veut la recalculer par la suite.

Pendant le séchage, on procède à un suivi de la perte de masse, et l'on peut considérer que notre échantillon est sec si :

$$\frac{\Delta m_{24h}}{m} \leq 0,1\% \text{ ou temps de séchage} \geq 32 \text{ jours} \quad \text{B.1}$$

où  $\Delta m_{24h}$  est la perte de masse entre deux pesées effectuée à 24 heures d'intervalle.

Si cet équilibre est atteint, on obtient alors la masse de l'échantillon sec  $M_{sec}$

La porosité est alors calculée comme suit :

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} = \frac{V_{eau-p}}{V_{échantillon}} \quad \text{B.2}$$

où :  $V_{eau-p}$  est le volume d'eau contenu dans les pores ( $m^3$ )

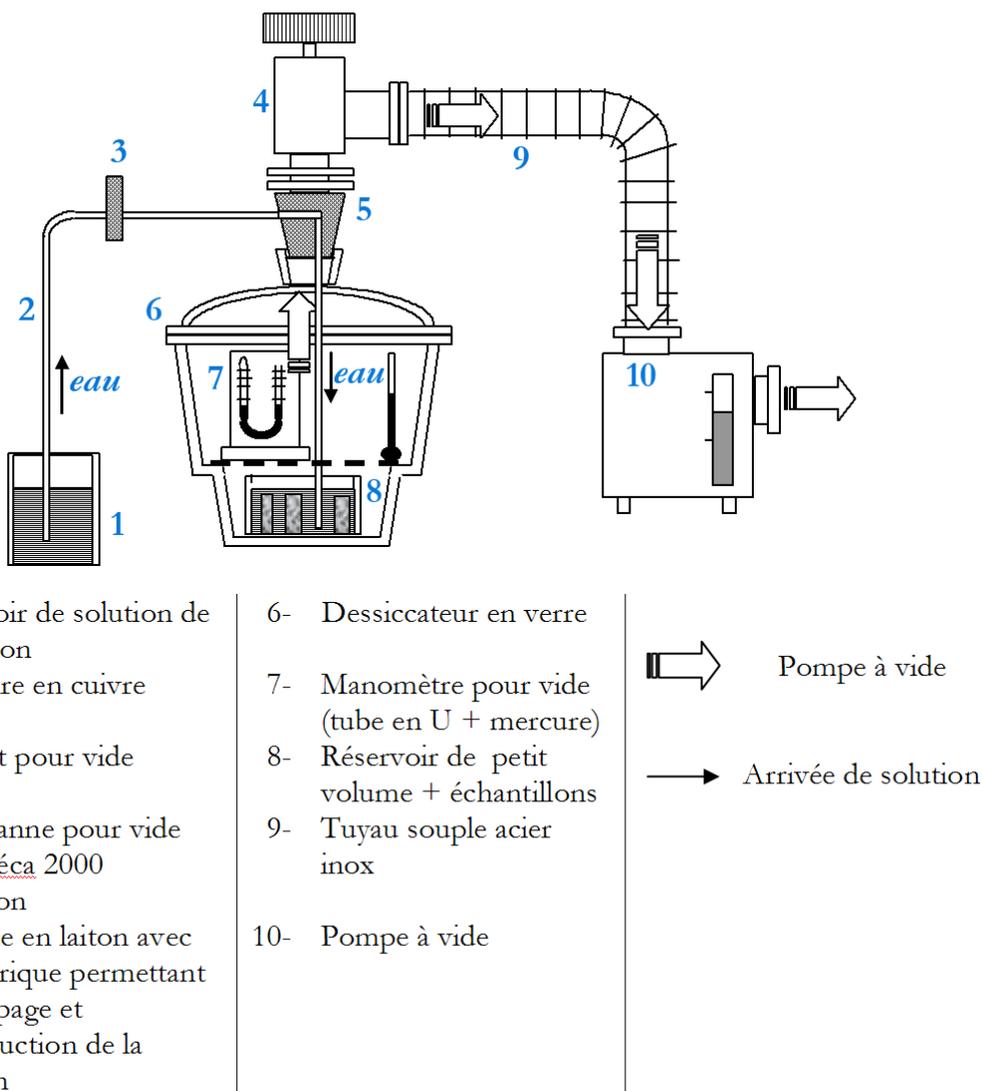


Figure B.1. Dispositif expérimental pour la saturation sous vide des échantillons



## Annexe C

### Calcul de $W_{el}$ – Formule de Bogue

La formule de Bogue repose sur la composition chimique du ciment pour la détermination des pourcentages massiques des quatre constituants principaux d'un ciment de Portland ( $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ), et ainsi déterminer la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chacun de ces composant et donc du ciment [BOG 52][MOU 03].

Le pourcentage de chaque composant (équations C.1 à C.4) est calculé à partir des teneurs de chaque élément entrant dans leur composition et contenu dans le ciment. Pour notre cas, nous avons utilisé un ciment CEMI 52,5 de chez Calcia – Airvault dont la composition chimique est donnée dans le tableau C-1 suivant.

Tableau C-1. Composition chimique du ciment anhydre CEMI 52,5 Calcia – Airvault

Composants	Indice	Pourcentage massique P (%)
CaO	C	63,38
SiO <sub>2</sub>	S	20,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	4,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	3,47
SO <sub>3</sub>	$\bar{S}$	3,48
CO <sub>2</sub>	$\bar{C}$	0
Na <sub>2</sub> O	Na2O	0,08
K <sub>2</sub> O	K2O	1,65
MgO	MgO	1,2
Perte au feu	PaF	1

$$P_{C_3S} = 4,072 \cdot P_{CaO} - 7,6 \cdot P_{SiO_2} - 6,178 \cdot P_{Al_2O_3} - 1,43 \cdot P_{Fe_2O_3} - 2,852 \cdot P_{SO_3} - 5,188 \cdot P_{CO_2} \quad C.1$$

$$P_{C_2S} = -3,072 \cdot P_{CaO} + 8,6 \cdot P_{SiO_2} + 5,068 \cdot P_{Al_2O_3} + 1,079 \cdot P_{Fe_2O_3} + 2,151 \cdot P_{SO_3} + 3,914 \cdot P_{CO_2} \quad C.2$$

$$P_{C_3A} = 2,65 \cdot P_{Al_2O_3} - 1,692 \cdot P_{Fe_2O_3} \quad C.3$$

$$P_{C_4AF} = 3,043 \cdot P_{Fe_2O_3} \quad C.4$$

Les pourcentages ainsi calculés sont ensuite multiplié par la quantité d'eau (en grammes) nécessaire pour l'hydratation d'un gramme de constituant (tableau C-2)

*Tableau C-2. Quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment*

Composition de bogue du ciment		masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant en g	
Phase du ciment	% (masse)	Par gramme de composant	Par gramme de ciment Anhydre
C <sub>3</sub> S	59,76	0,24	0,14
C <sub>2</sub> S	14,72	0,21	0,03
C <sub>3</sub> A	7,06	0,40	0,03
C <sub>4</sub> AF	10,56	0,37	0,04
$W_{el}$			0,2416

Au final, nous pouvons calculer la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment notée  $W_{el}$ .

## Annexe D

### Analyse thermogravimétrique des constituants anhydres des mortiers

Les analyses thermogravimétriques du ciment anhydre, du filler calcaire ainsi que le sable sont présentées dans ce qui suit. Deux essais ont été effectués pour chaque matériau.

♦ *Analyse thermogravimétrique du ciment anhydre*

Les analyses effectuées sur le ciment anhydre sont données par les figures D.1 et D.2 :

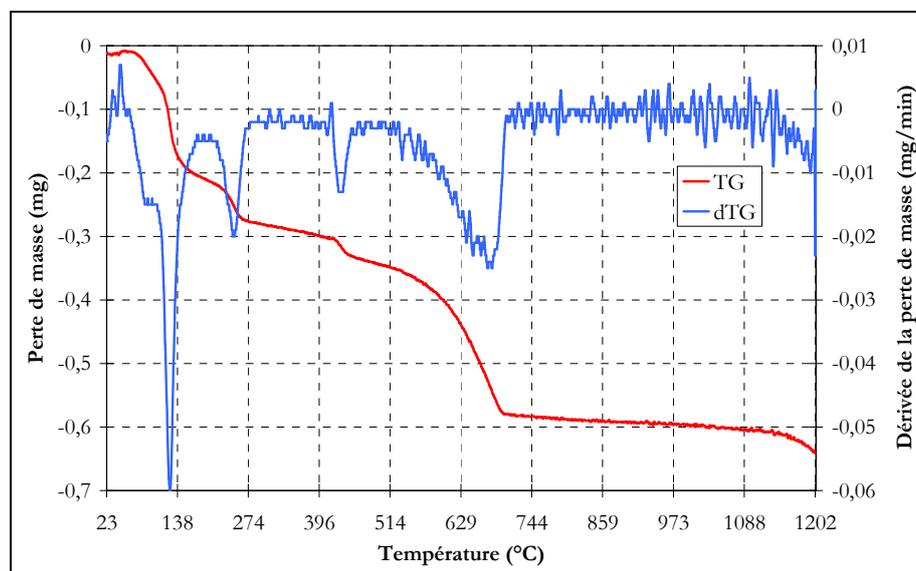


Figure D.1. Analyse thermogravimétrique du 1<sup>er</sup> échantillon de ciment anhydre

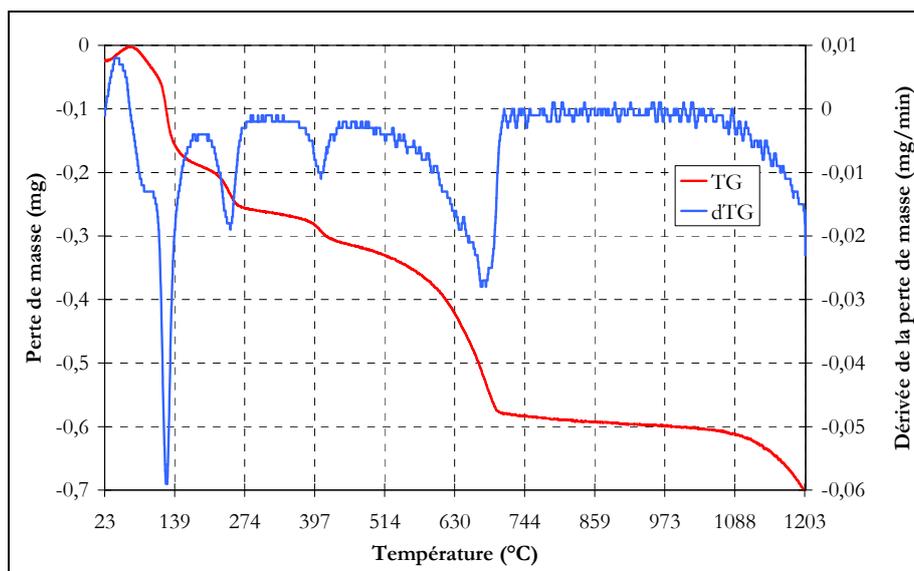


Figure D.2. Analyse thermogravimétrique du 2<sup>ème</sup> échantillon de ciment anhydre

Les pertes de masses correspondant à la décomposition de la calcite ainsi que la portlandite contenues dans l'échantillon sont données dans le tableau D.1 suivant :

Tableau D.1. Pertes de masses des échantillons de ciment

Échantillon	Masse (mg)	Perte de masse calcite (446°C – 800°C)		Perte de masse portlandite (332°C – 446°C)	
		Absolue (mg)	Relative (%)	Absolue (mg)	Relative (%)
Ciment 1	31	0,252	1	0,05	0,2
Ciment 2	35	0,273	0,8	0,05	0,1

♦ *Analyse thermogravimétrique du filler calcaire*

Les analyses effectuées sur le filler calcaire sont données par les figures D.3 et D.4.

Pour ces échantillons nous ne relevons qu'une seule perte de masse principale dans la plage de décomposition de la calcite. Les pertes de masses correspondant à cette décomposition sont données dans le tableau D.2 suivant :

Tableau D.2. Pertes de masses des échantillons de filler calcaire

Échantillon	Masse (mg)	Perte de masse calcite (580°C – 900°C)	
		Absolue (mg)	Relative (%)
Filler calcaire 1	29	12,244	42,22
Filler calcaire 2	35	15,283	43,67

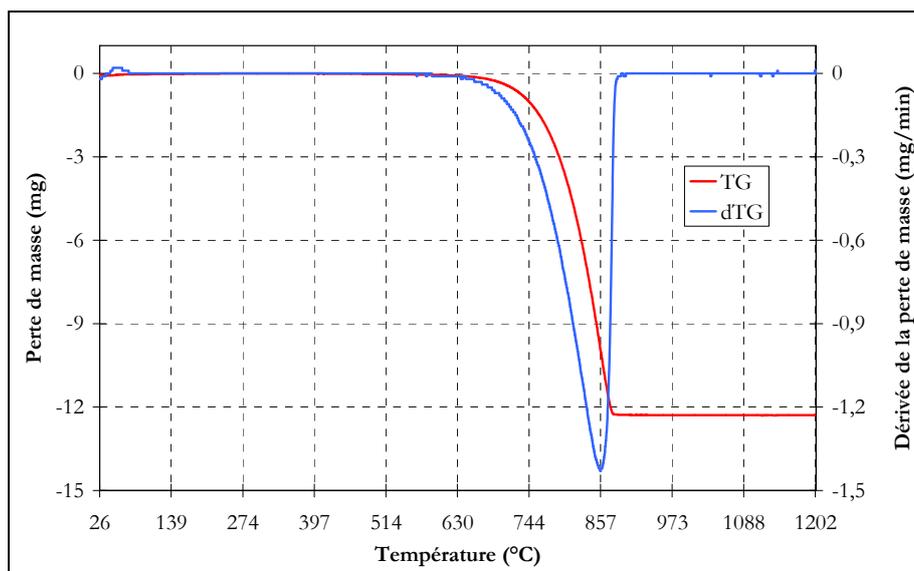


Figure D.3. Analyse thermogravimétrique du 1<sup>er</sup> échantillon de filler calcaire

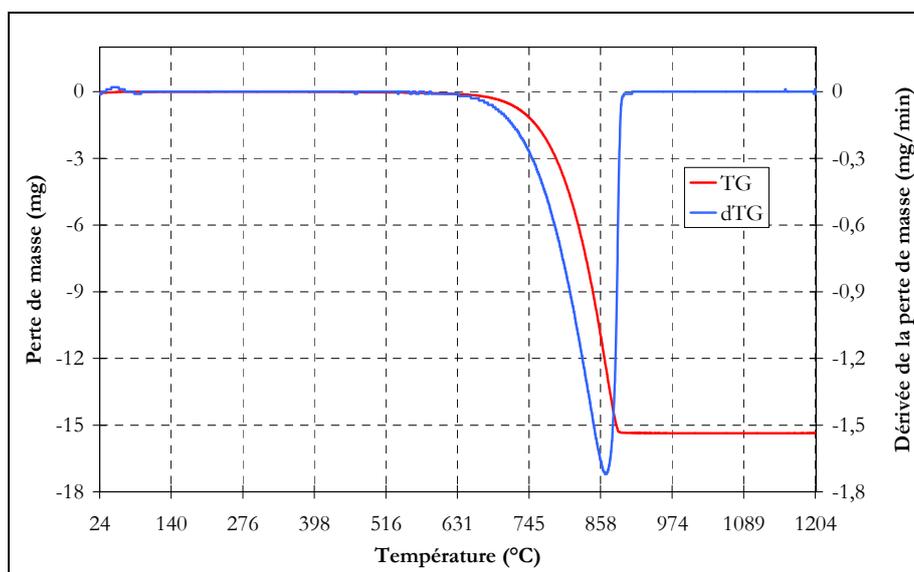


Figure D.4. Analyse thermogravimétrique du 2<sup>ème</sup> échantillon de filler calcaire

#### ♦ Analyse thermogravimétrique du sable

L'analyse effectuée sur un échantillon de sable de 78 mg est donnée par la figure D.5.

Pour cette analyse aucune perte de masse n'est enregistrée dans la plage de décomposition de la calcite. Par contre dans la plage qui correspond au départ de l'eau liée (145°C – 624°C), donc décomposition des hydrates nous avons enregistré une perte de masse absolue de 0,172 mg donnant une perte de masse relative de l'ordre de 0,22%.

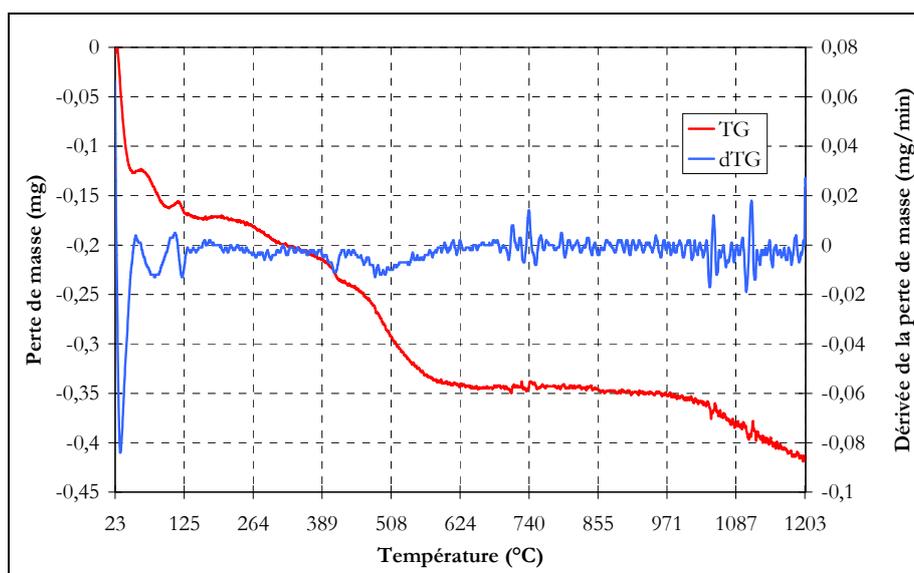


Figure D.5. Analyse thermogravimétrique de l'échantillon de sable

## Annexe E

### Mesure de la perméabilité au gaz

#### ♦ Pâtes de ciment

Les essais de perméabilité effectués sur les différentes pâtes de ciment ont donné les résultats des figures E.1 et E.2. Celles-ci présentent l'évolution de la perméabilité apparente des différentes pâtes en fonction de l'inverse de la pression moyenne.

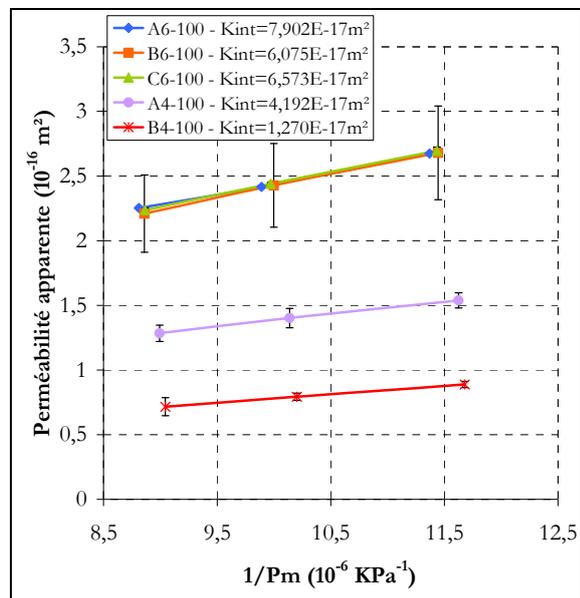


Figure E.1. Perméabilité des pâtes de ciment  
(CEMI 52,5 Airvault)

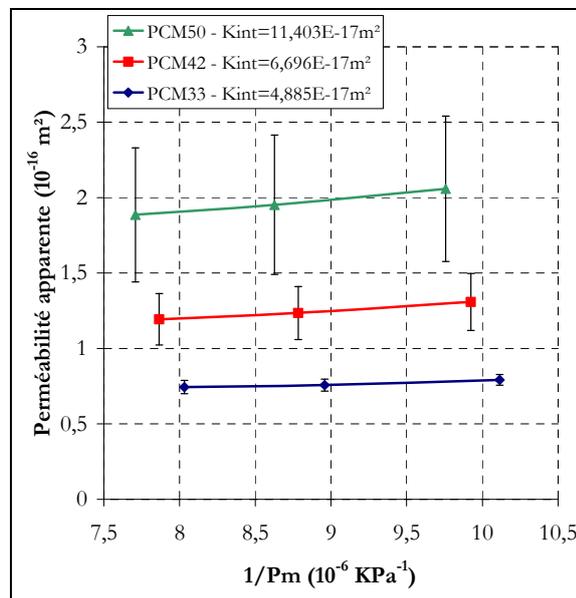


Figure E.2. Perméabilité des pâtes de ciment  
(CEMI 52,5 Montalieu)

♦ **Mortiers**

Les évolutions des perméabilités apparentes des différents mortiers sont données par les figures E.3 à E.7. Nous constatons qu'en fonction du rapport E/C, celle-ci suit la même évolution que celle des pâtes de ciment.

D'autre part, les valeurs des perméabilités apparentes obtenues pour les différents mortiers de même rapport E/C sont d'autant plus importantes que la proportion de pâte est grande. Cette évolution s'explique par le fait que plus il y a de pâte de ciment dans un mortier, plus la porosité dans laquelle se déroule l'écoulement est importante, et donne lieu à une plus grande perméabilité apparente.

Pour les mortiers ordinaires avec un rapport (E/C=0,4), la formule à 60% de proportion de pâte donne des perméabilités apparentes légèrement supérieures à celle de la formule à 80%. La formule à 50% de pâte pour les mortiers avec addition et superplastifiant se trouvant être la plus sèche, donne elle aussi une perméabilité supérieure aux autres. Cela peut être expliqué par l'échantillonnage des matériaux ainsi que le mode de serrage (vibration, compactage...).

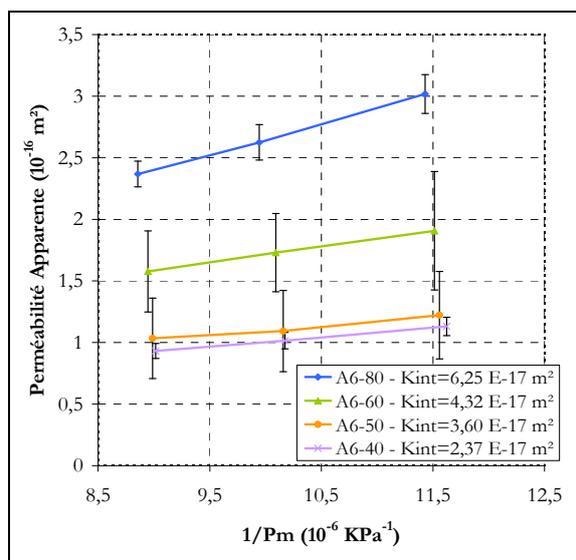


Figure E.3. Perméabilité apparente des mortiers ordinaires à E/C=0,6

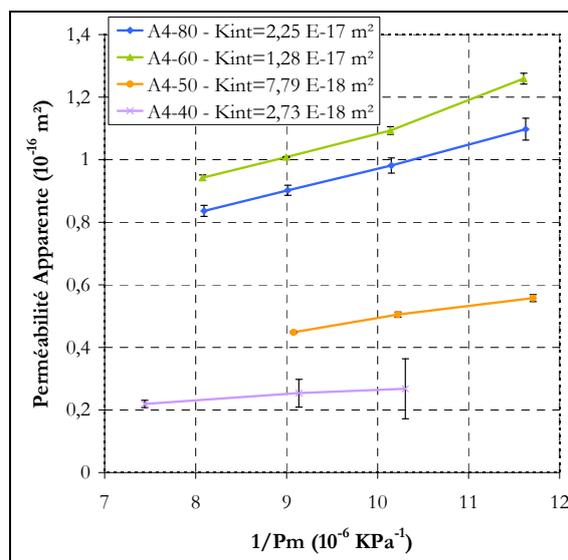


Figure E.4. Perméabilité apparente des mortiers ordinaires à E/C=0,4

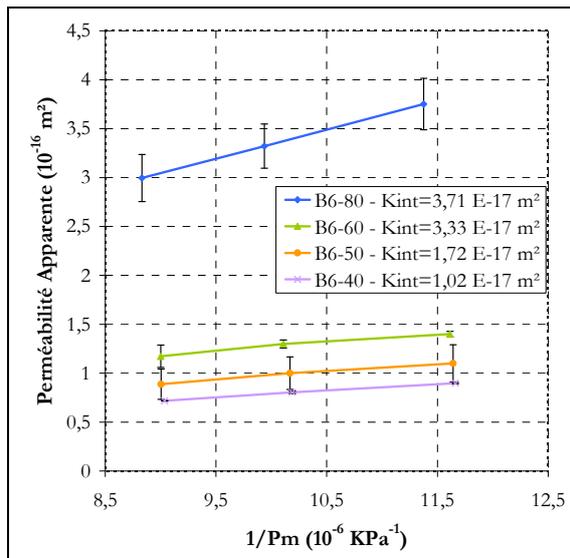


Figure E.5. Perméabilité apparente des mortiers avec addition et superplastifiant à  $E/C=0,6$

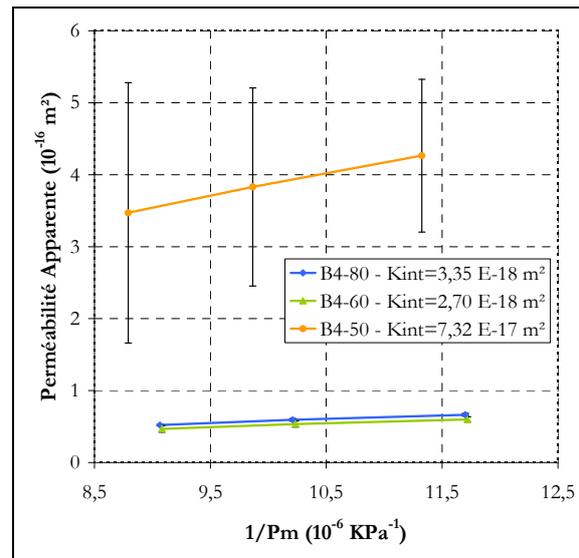


Figure E.6. Perméabilité apparente des mortiers avec addition et superplastifiant à  $E/C=0,4$

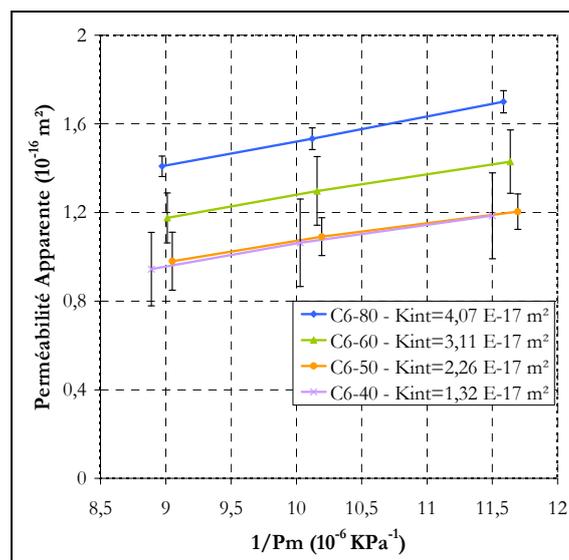


Figure E.7. Perméabilité apparente des mortiers avec addition à  $E/C=0,6$

#### ♦ Bétons

La figure E.8 donne l'évolution des perméabilités apparentes des différents bétons étudiés ainsi que leur perméabilité intrinsèques obtenues par une régression linéaire suivant l'approche de Klinkenberg. Trois échantillons sont testés par type de béton pour le BAP2 et BO, et six échantillons pour le béton BAP1.

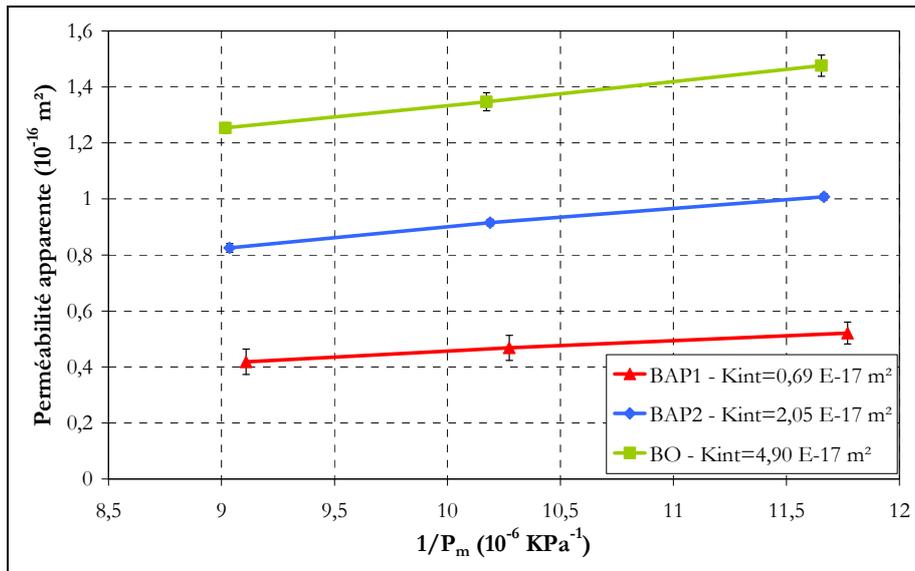


Figure E.8. Perméabilité apparente des bétons

## Annexe F

# Détermination de la proportion de l'auréole de transition dans un mortier/béton

Lu et Torquato [TOR 92] ont proposé une formule analytique, qui a été rapportée par Garboczi et Bentz [GAR 97], pour la détermination de la proportion volumique de l'ITZ dans un matériau cimentaire (mortier, béton).

Garboczi et Bentz ont modélisé les granulats d'un mortier/béton par des particules sphériques. L'ITZ est modélisée par une couche d'épaisseur  $t_{ITZ}$  à la surface de chaque particule sphérique. La fraction volumique de la pâte de ciment dans le mortier/béton et notée  $ev(t_{ITZ})$ . La figure F.1 donne une représentation des granulats, de l'ITZ ainsi que la pâte sans ITZ.

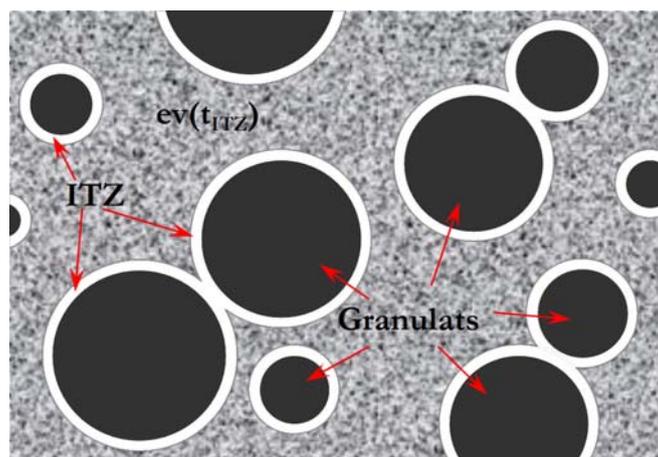


Figure F.1. Représentation de l'ITZ dans un mortier/béton [GAR 97]

La proportion volumique d'ITZ notée «  $p_{ITZ}$  » est donnée par la relation (F.1).

$$p_{ITZ} = 1 - p_{agg} - ev(t_{ITZ}) \quad \text{IVF.1}$$

où  $p_{agg}$  est la proportion volumique de granulats dans le matériau.

Cette formule suppose que la répartition de particules sphériques (granulats) est connue en termes de nombre de particules par taille. Cette répartition peut être obtenue par analyse granulométrique par tamisage

En développant la fraction volumique de pâte sans ITZ, la relation (F.1) s'écrit :

$$p_{ITZ} = 1 - p_{agg} - (1 - p_{agg}) e^{-\pi\rho(ct_{ITZ} + dt_{ITZ}^2 + gt_{ITZ}^3)} \quad \text{IVF.2}$$

où  $\rho$  est le nombre total de particules par unité de volume donné par la relation (F.3).

$$\rho = \sum_{i=1}^M \frac{9 \cdot p_{agg} \cdot c_i \cdot \text{Ln}\left(\frac{D_i}{D_{i+1}}\right)}{4 \cdot \pi \cdot (D_i^3 - D_{i+1}^3)} \quad \text{IVF.3}$$

En utilisant la fonction de répartition granulaire, les paramètres  $c$ ,  $d$  et  $g$  dans l'expression F.2 sont donnés comme suit :

$$c = \frac{4\langle R^2 \rangle}{1 - p_{agg}} \quad \text{IVF.4}$$

$$d = \frac{4\langle R \rangle}{1 - p_{agg}} + \frac{12 \cdot z_2 \cdot \langle R^2 \rangle}{(1 - p_{agg})^2} \quad \text{IVF.5}$$

$$g = \frac{4\langle R \rangle}{3(1 - p_{agg})} + \frac{8 \cdot z_2 \cdot \langle R^2 \rangle}{(1 - p_{agg})^2} \quad \text{IVF.6}$$

avec :

$$z_2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \langle R^2 \rangle}{3} \quad \text{IVF.7}$$

$$\langle R \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{9 \cdot p_{agg} \cdot c_i \cdot (D_i - D_{i+1})}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot (D_i^3 - D_{i+1}^3)} \quad \text{IVF.8}$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{9 \cdot p_{agg} \cdot c_i \cdot (D_i^2 - D_{i+1}^2)}{8 \cdot \pi \cdot \rho \cdot (D_i^3 - D_{i+1}^3)} \quad \text{IVF.9}$$

où  $D_i$  en (mm) est le diamètre d'ouverture du tamis « i » dont le refus est égal à  $c_i$  en (-).