



HAL
open science

Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau meso et macroporeux : étude expérimentale du mortier de ciment.

Jean-Francois Daian

► To cite this version:

Jean-Francois Daian. Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau meso et macroporeux : étude expérimentale du mortier de ciment.. Milieux fluides et réactifs. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1986. Français. NNT: . tel-00686400

HAL Id: tel-00686400

<https://theses.hal.science/tel-00686400>

Submitted on 10 Apr 2012

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE
ET MÉDICALE

et à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-François DAÏAN

S U J E T

**PROCESSUS DE CONDENSATION ET DE TRANSFERT D'EAU
DANS UN MATÉRIAU MESO ET MACROPOREUX.
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU MORTIER DE CIMENT.**

Soutenue le 17 Novembre 1986 devant la Commission d'Examen

M. G. LESPINARD Président

M. S. BORIES

M. R. CHARUEL Rapporteurs

M. G. VACHAUD

M. M. ROQUES

M. M. VAUCLIN Examineurs

GRENOBLE

XII-319

A V A N T - P R O P O S

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux personnalités qui ont bien voulu constituer le Jury pour examiner les travaux qui font l'objet de ce mémoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur G. LESPINARD, pour l'honneur qu'il me fait en assurant sa présidence.

Monsieur G. VACHAUD a suivi depuis le début mes travaux avec une attention qui m'a grandement encouragé. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur S. BORIES en acceptant d'examiner mes travaux, et je le remercie vivement pour l'aide qu'il m'a apportée.

Monsieur R. CHARUEL a bien voulu se pencher sur mon mémoire avec un intérêt et une bienveillance dont je lui suis profondément reconnaissant.

C'est un honneur et un plaisir pour moi de compter parmi les membres du Jury Monsieur M. ROQUES, à qui j'adresse mes vifs remerciements.

J'apprécie grandement l'honneur et l'amitié que me fait Monsieur M. VAUCLIN en siégeant également dans ce Jury, et je le remercie sincèrement pour les conseils et l'encouragement qu'il m'a apportés.

Je veux aussi exprimer ma gratitude aux responsables du P.I.R.S.E.M. et notamment à Monsieur P. RIVET qui, en me renouvelant deux fois leur confiance dans le cadre de l'action Thermique du Bâtiment, ont permis que les travaux présentés ici soient menés à bien.

J'adresse mes remerciements chaleureux à Monsieur J.L. GINOUX, ainsi qu'à ses collaborateurs du Laboratoire d'Adsorption et de Réaction des Gaz sur Solides, qui m'a grandement aidé à explorer un domaine qui ne m'était pas familier.

Je salue amicalement A. ARGIRIOU, Ph BELLEUDY, et L. MEROUANI qui, dans le cadre de leurs études de troisième cycle, ont collaboré efficacement à ce travail.

La dactylographie de ce mémoire est due à Mesdames B. COLOVATTI et H. LEBRE que je remercie sincèrement pour le soin qu'elles y ont apporté.

Mes camarades de travail qui forment l'équipe de Milieux Poreux de

l'Institut de Mécanique de Grenoble m'ont apporté aide et encouragement, tant par leur compétence que par leur amicale présence. Ils ne m'en voudront pas de les remercier collectivement et alphabétiquement: J.F. BOULIER, Ch.DANIOKO, S. FABRY, J.P. GAUDET, J. HAMBURGER, R. HAVERKAMP, R. LATY, J.M. TAUNIER, et J.L. THONY. L'alphabet veut que la liste s'acheve avec G. VACHAUD et M. VAUCLIN déjà cités plus cérémonieusement à un autre titre.

Enfin, si je ne nomme pas tous les "thesards" qui contribuent tant à la vie de notre équipe, ils savent que mes remerciements s'adressent aussi à eux, et combien j'apprécie leur entourage amical.

PROCESSUS DE CONDENSATION ET DE TRANSFERT D'EAU
DANS UN MATERIAU MESO ET MACROPOREUX
ETUDE EXPERIMENTALE DU MORTIER DE CIMENT

<u>NOTATIONS</u>	IX
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I. LA CONDENSATION DANS LES MILIEUX POREUX ET LE ROLE DE LEUR STRUCTURE</u>	5
1. <u>GENERALITES</u>	6
1.1. L'équilibre entre la phase condensée et sa vapeur : Loi de KELVIN	6
1.2. Phase condensée : Capillarité et adsorption de surface	10
2. <u>L'ADSORPTION DE SURFACE</u>	14
2.1. Adsorption monomoléculaire : théorie de LANGMUIR.....	14
2.2. Adsorption multimoléculaire. B.E.T.	16
2.3. Adsorption multimoléculaire : théorie polaire	17
3. <u>COEXISTENCE DES DEUX MODES DE CONDENSATION : LE MODELE B.J.H.</u>	20
3.1. Le modèle B.J.H.	21
3.2. Estimation de l'épaisseur adsorbée	24
3.3. Les phénomènes d'hysteresis	24
3.4. Mise en oeuvre pratique du modèle	26
3.5. Eléments de critique et conclusion	28
<u>CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE POREUSE DU MORTIER ET DE LA CONDENSATION A L'EQUILIBRE</u>	31
1. <u>CARACTERISATIONS ELEMENTAIRES</u>	31
1.1. Le mortier normal	31
1.2. La notion d'état sec	32
1.3. Altérations chimiques	33
1.4. Masse volumique sèche, porosité	35

2. <u>LA POROSIMETRIE PAR INJECTION DE MERCURE</u>	37
2.1. Principe et difficultés d'interprétation	37
2.2. Etude d'un échantillon de mortier	40
3. <u>LA SORPTION D'AZOTE</u>	44
3.1. Description et résultats	44
3.2. Discussion	48
4. <u>LA CONDENSATION D'EAU</u>	48
4.1. Procédure expérimentale	48
4.2. Résultats expérimentaux	50
4.3. Interprétation dans le domaine des faibles teneurs en eau	53
4.4. Interprétation pour l'ensemble du domaine étudié	55
5. <u>CONCLUSIONS</u>	59

CHAPITRE III : LES PROCESSUS FONDAMENTAUX DE TRANSFERT ISOTHERME DANS LES
MILIEUX POREUX

1. <u>LE TRANSFERT ISOTHERME DE GAZ OU DE VAPEUR</u>	62
1.1. La diffusion moléculaire libre	63
1.2. Effusion ou transport de KNUDSEN	65
1.3. Domaine des deux types de transfert. Transition	66
1.4. Application aux conditions expérimentales présentes	67
2. <u>ECOULEMENT DE LA PHASE CONDENSEE</u>	68
2.1. Ecoulement de POISEUILLE dans un pore cylindrique	68
2.2. L'effet du rayon des pores sur la viscosité	69
2.3. Le transfert dans la couche adsorbée	71
2.4. Aperçu des processus d'invasion capillaire	73

3.	<u>TRANSFERT ISOTHERME SIMULTANE DANS LES DEUX PHASES :</u>	
	<u>HYPOTHESE D'EQUILIBRE LOCAL</u>	78
3.1.	Le volume élémentaire représentatif	79
3.2.	L'hypothèse de l'équilibre local	80
3.3.	Le flux dans chaque phase	82
3.4.	Les différents coefficients de transfert macroscopique	87
3.5.	L'équation de conservation et les équations globales	90
4.	<u>TRANSFERT ISOTHERME EN L'ABSENCE D'EQUILIBRE LOCAL</u>	92
4.1.	Les lits de particules microporeuses	92
4.2.	Cas général : taux de changement de phase	94
4.3.	Expressions du taux de changement de phase	96
5.	<u>PRESENTATION GENERALE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE</u>	99
5.1.	Conditions expérimentales et essais réalisés	99
5.2.	Constatation fondamentale et démarche adoptée	100
<u>CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE DE L'IMBIBITION DU MORTIER.</u> 103		
1.	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	103
1.1.	Description sommaire des essais	103
1.2.	Mise en forme des résultats : profil-type	106
1.3.	Examen des profils-type	111
1.4.	Calcul du coefficient de diffusion D_{θ}	113
2.	<u>ANALYSE DANS L'HYPOTHESE DES FLUX PARALLELES</u> ..	116
2.1.	Part du flux de vapeur dans le transfert	118
2.2.	Etude des coefficients de perméabilité	121
2.3.	Conclusions	125
3.	<u>MODELES FONDES SUR LA STRUCTURE POREUSE ET L'ETUDE DE LA CONDENSATION</u>	126
3.1.	Hypothèses fondamentales	126
3.2.	Définition d'un coefficient de diffusion microscopique	129
3.3.	Connexions unidimensionnelles : Collection de pores	132

4. <u>CONNEXION UNIDIMENSIONNELLE DES PORES</u>	134
4.1. Connexion des pores en parallèle	134
4.2. Analyse des résultats	135
4.3. Connexion des pores en série	137
4.4. Analyse des résultats	140
4.5. Comparaison avec les données expérimentales	142
5. <u>MODELE DES ELLIPSOIDES</u>	146
5.1. Définition du modèle	146
5.2. Mise en oeuvre du modèle : choix du facteur de forme	151
5.3. Résultats et interprétation du facteur de forme	153
6. <u>CONCLUSIONS ET COMPLEMENTS</u>	157
6.1. Le rôle des phases dans le transfert	157
6.2. Défaillances de la loi $\theta(u)$. Effets d'hétéro- généité	158
6.3. Teneur en eau au voisinage de l'origine	160
<u>CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE DE L'HUMIDIFICATION DU MORTIER PAR CONDENSATION</u>	163
1. <u>LES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	163
1.1. Appareillage et expériences réalisées	163
1.2. Les résultats expérimentaux : premières remarques ..	166
1.3. Démarche de l'interprétation	174
2. <u>L'INTERFACE AIR-MATERIAU</u>	179
2.1. Le flux de vapeur vers l'éprouvette	179
2.2. L'influence des effets thermiques sur la condition à l'interface : position du problème	180
2.3. Méthode d'estimation des effets thermiques	182
3. <u>L'INFLUENCE DE LA CONDITION D'INTERFACE</u>	187
3.1. Propriétés du dispositif expérimental	187
3.2. Effet de la condition à l'origine	188
3.3. Effet du gradient thermique au sein du matériau	193

4. <u>ETUDE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION APPARENT</u>	194
4.1. Estimation du coefficient de diffusion apparent	195
4.2. Confirmation par simulation numérique	197
4.3. Eléments d'interprétation	201
5. <u>INTERPRETATION DANS L'HYPOTHESE DU NON EQUILIBRE LOCAL</u>	203
5.1. Un argument favorable	203
5.2. Problématique	206
5.3. Eléments d'évaluation des coefficients D_h et λ_h	207
5.4. Simulation numérique et commentaires	213
6. <u>COMPLEMENTS ET CONCLUSIONS</u>	218
6.1. Résumé de la démarche	218
6.2. Interprétation des expériences sur matériau préalablement humidifié	218
6.3. Le coefficient de diffusion de la vapeur dans les conditions de l'imbibition	222
6.4. Conclusion	225
<u>CONCLUSION</u>	229
<u>ANNEXES</u>	233
I. VALEURS NUMERIQUES EMPLOYEES	233
II. CONDENSATION D'EAU A L'EQUILIBRE : COMPLEMENTS EXPE- RIMENTAUX	236
III. LA THEORIE POLAIRE APPLIQUEE A L'ADSORPTION D'EAU SUR MORTIER	240
IV. L'INVASION CAPILLAIRE D'UN TUBE DE RAYON VARIABLE	247
V. LA TRANSFORMATION DE BOLTZMAN	254
VI. LA MESURE DE LA TENEUR EN EAU PAR GMMAMETRIE	257
VII. LES DIPOSITIFS EXPERIMENTAUX : COMPLEMENTS	263
VIII. LE MODELE DE PRANDTL DE LA DIFFUSION TURBULENTE DE CHALEUR VERS LA PAROI D'UN CANAL. EXTENSION AU TRANSFERT DE VAPEUR CONDITION A L'ORIGINE DE L'EPROUVETTE	268
IX. L'INFLUENCE D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE SUR LE TRANSFERT D'EAU DANS LE MATERIAU	273
X. LES MODELES NUMERIQUES	287
XI. L'EVALUATION DU COEFFICIENT DE CONDENSATION A PARTIR DE L'EXPERIENCE	307
BIBLIOGRAPHIE	311

NOTATIONS

Les notations indiquées ici sont appliquées dans l'ensemble du texte. Dans les annexes, certains écarts avec cette nomenclature peuvent se produire, sans que la confusion soit possible. Les unités indiquées sont celles qui sont le plus couramment employées dans le mémoire, et n'appartiennent pas nécessairement au même système. Les numéros renvoient aux relations de définition ci-après.

SYMBOLES	DEFINITION	UNITE
A, B, C	Sans signification définie	
N_A	nombre d'Avogadro	
b	longueur sur laquelle règne un gradient thermique	cm
\mathcal{C}	taux de condensation dans l'unité de volume	g/heure/cm ³
D_0	coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air (1)	cm ² /s
D_θ	coefficient de diffusion global (2)	cm ² /heure/, m ² /s
$D_{\theta L}$	coefficient de diffusion dans la phase liquide (3)	"
$D_{\theta V}$	coefficient de diffusion dans la phase vapeur (4)	"
D_h	coefficient de diffusion global (5)	cm ² /s
D_{hL}	coefficient de diffusion dans la phase liquide (6)	"
D_{hV}	coefficient de diffusion dans la phase vapeur (7)	"
D_r	coefficient de diffusion mixte de la vapeur (effusion et moléculaire) (8)	cm ² /s
D_{th}	coefficient de diffusion thermique du mortier	cm ² /s
E_1	énergie de liaison (molaire)	J/mole
E_f	coefficient d'effusion de la vapeur d'eau	cm ² /s
E	épaisseur de couche limite dans l'air	cm
E'	épaisseur équivalente de couche limite dans l'air	cm
\mathcal{E}	champ électrique	UES-CGS
e_a	épaisseur de la couche adsorbée	Å
e_m	épaisseur de la couche adsorbée monomoléculaire	Å

G	débit massique dans un pore	g/s
g	accélération de la pesanteur	m/s ²
g_L, g_v	enthalpie libre massique du liquide, de la vapeur	J/kg
H	charge hydraulique	m
h	pression relative ou humidité relative (9)	néant
$h_E(\theta)$	pression relative à l'équilibre à la teneur en eau θ	"
h_c	valeur de h au seuil de condensation capillaire	"
h_a	humidité relative de l'air d'alimentation	"
h_o	humidité relative à l'origine de l'éprouvette	"
J	flux massique global macroscopique	g/cm ² /s
J_o	flux massique à l'origine de l'éprouvette	"
J_L	flux massique macroscopique dans la phase liquide	"
J_v	flux massique macroscopique dans la phase vapeur	"
j, j_L, j_v	flux massiques à l'échelle microscopique	"
K	perméabilité globale (10)	cm/heure, m/s
K_L	perméabilité de la phase liquide (11)	"
K_v	perméabilité de la phase vapeur (12)	"
k_B	constante de Boltzman	
k	coefficient de transmission de la polarisation	
L	longueur de l'éprouvette	cm
\mathcal{L}	chaleur latente de vaporisation (de l'eau ; massique)	J/kg
l	coefficient lié à k (13)	
l_m	libre parcours moyen	Å
Δl_r	longueur des pores d'une classe par unité de volume	cm/cm ³
M	masse molaire (de l'eau)	kg/mole
n	nombre de couches moléculaires	
N	nombres de chemins dans l'unité de section	cm ⁻²
ΔN_r	nombre de pores de la classe de rayon r coupés par la section unité	cm ⁻²
P_o	pression de référence (atmosphérique)	N/m ²
P_L	pression dans la phase liquide	"
P_v	pression partielle de la vapeur d'adsorbat	"
$P_{VE}(\theta)$	pression partielle de la vapeur d'adsorbat à l'équilibre à la teneur en eau θ .	"
P_{vs}	pression de vapeur saturante	"
q	ordonnée à l'origine des droites $\log \theta = q - s \cdot \theta$	
R	rayon de courbure d'une interface	m
R	constante des gaz parfaits	J/mole/°K
r	rayon d'un pore cylindrique	Å, m

S_0	Surface poreuse totale dans l'unité de volume	cm^2/cm^3
$S(r)$	Surface des pores de rayon supérieur à r dans l'unité de volume	"
ΔS_r	Surface des pores de la classe de rayon r dans l'unité de volume	"
s	pente des droites $\text{Log} \theta = q - s \cdot \theta$	
φ	entropie	$\text{J}/^\circ\text{K}/\text{kg}$
T	température Kelvin	$^\circ\text{K}$
T_a	température de l'air d'alimentation	"
T_b	température assignée à l'éprouvette	"
T_0	température à l'origine de l'éprouvette	"
t	temps	heure, s
u	variable de Boltzman (14)	$\text{cm}/\sqrt{\text{heure}}$
u_m	vitesse moyenne du liquide dans un capillaire	cm/s
x	abscisse	cm
α	coefficient de variation relative de ρ_{vs} (15)	$(^\circ\text{K})^{-1}$
β_{int}	polarisabilité interne	Å^3 (UES-CGS: cm^3)
γ	facteur de forme des sphéroïdes	
$\delta(h,r)$	coefficient de diffusion microscopique (16)	cm^2/s
Δ_0	coefficient de flux des pores non remplis (17)	$\text{g}/\text{cm}/\text{s}$
Δ_i	coefficient de flux d'une classe de pores remplie (18)	$\text{g}/\text{cm}/\text{s}$
η_0	porosité du matériau	cm^3/cm^3
$\eta(r)$	volume des pores de rayon inférieur à r dans l'unité de volume	cm^3/cm^3
$\Delta\eta_r$	volume occupé par les pores de la classe de rayon r dans l'unité de volume	"
θ	teneur volumique en adsorbat (en eau)	"
$\theta_E(h)$	teneur en eau à l'équilibre à la pression relative h	"
θ_c	teneur en eau au seuil de condensation capillaire	"
θ_i	teneur en eau initiale de l'éprouvette	"
λ_h	coefficient de condensation (19)	heure ⁻¹ , s ⁻¹
λ_a	conductivité thermique de l'air	$\text{w}/\text{m}/^\circ\text{K}$
λ_m	conductivité thermique du mortier	"
μ	viscosité de l'eau	poise($\text{g}/\text{cm}/\text{s}$)
$\mu(I)$	viscosité de l'eau fonction de la distance I.	
μ_0	moment dipolaire de la molécule d'eau	UES-CGS
ν	viscosité cinématique de l'eau	cm^2/s

ρ_L	masse volumique du liquide	g/cm^3
ρ_V	masse volumique de la vapeur d'adsorbat	g/cm^3
ρ_{Vs}	masse volumique de la vapeur saturante	"
ρ_s	masse volumique sèche du matériau poreux	g/cm^3
σ	coefficient de tension superficielle	N/m
$\Delta \Sigma_r$	fraction de la section droite unité occupée par les pores de la classe de rayon r	cm^2/cm^2
τ	facteur de tortuosité	
ϕ	potentiel thermodynamique, ou matriciel	bar
ϕ_L	potentiel thermodynamique de la phase liquide (20)	"
ϕ_V	potentiel thermodynamique de la phase vapeur (21)	"
ϕ	angle de contact liquide capillaire-solide	

$$(1) j_V = -D_0 \frac{\partial \rho_V}{\partial x}$$

$$(2) J = -\rho_L D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

$$(3) J_L = -\rho_L D_{\theta L} \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

$$(4) J_V = -\rho_L D_{\theta V} \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

$$(5) J = -D_h \frac{\partial \rho_V}{\partial x}$$

$$(6) J_L = -D_{hL} \frac{\partial \rho_V}{\partial x}$$

$$(7) J_V = -D_{hV} \frac{\partial \rho_V}{\partial x}$$

$$(8) D_r = \frac{D_0}{1 + l_m/2r}$$

$$(9) h = \frac{\rho_V}{\rho_{Vs}} = \frac{p_V}{p_{Vs}}$$

$$(10) J = -\frac{k}{g} \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$(11) J_L = -\frac{k_L}{g} \frac{\partial p_L}{\partial x}$$

$$(12) J_V = -\frac{k_V}{g} \frac{\partial p_V}{\partial x}$$

$$(13) k = \frac{l}{1 + l^2}$$

$$(14) u = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

$$(15) \Delta \rho_{Vs} = \alpha \rho_{Vs} \Delta T$$

$$(16) j = -\delta(h, r) \rho_{Vs} \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$(17) \vec{j}_V = -\Delta_0 \vec{\nabla} h$$

$$(18) \Delta_i = \rho_{Vs} \delta(h, r)$$

$$(19) \mathcal{E} = \lambda_h \rho_{Vs} (h - h_E(\theta))$$

$$(20) \phi_L = \rho_L (g_L - g_L^\circ)$$

$$(21) \phi_V = \rho_L (g_V - g_V^\circ) = \frac{\rho_L R T}{M} \cdot \text{Log} h$$

Les numéros entre crochets [] renvoient à
la liste bibliographique
page 311

I N T R O D U C T I O N

Nous avons entrepris l'étude des propriétés du mortier de ciment vis à vis de l'eau, au sein de l'équipe Milieux Poreux de l'Institut de Mécanique de Grenoble, il y a environ 7 ans, dans le cadre de l'A.T.P. "thermique du bâtiment". La connaissance et la maîtrise des pertes de chaleur à travers les parois des habitations était à cette époque une préoccupation majeure, qui a déterminé le CNRS à soutenir un important programme de recherches dans ce domaine. Nous nous sommes donc fixé initialement comme objectif de contribuer à la connaissance de l'influence de l'humidité des matériaux sur les déperditions d'énergie, en déterminant les coefficients de transfert de masse et de chaleur de matériaux en usage dans le bâtiment. L'objectif à long terme était de perfectionner les modèles existants de calcul de déperdition de chaleur, de prévision de la condensation et de conception des parois, grâce à une meilleure prise en compte des phénomènes liés à la migration de l'eau. A titre d'étape, nous avons prévu de nous limiter à l'étude expérimentale d'un matériau-type, le mortier normal, dans des conditions isothermes. C'est ce qui nous a conduit à concevoir une expérimentation au laboratoire destinée à reproduire approximativement deux types de conditions auxquelles peuvent être soumis les bâtiments : la pluie battante d'une part, un vent humide d'autre part. Il s'agissait entre autres d'examiner si les coefficients de transfert observés dans l'un et l'autre cas évoluent de la même façon avec les variables définissant l'état d'humidité du matériau.

Comme on va le voir, la réalité expérimentale nous a entraîné assez loin des objectifs initiaux. S'il a été possible, pour le premier type d'expériences de déterminer un coefficient de transfert avec une précision satisfaisante à partir des mesures, cette démarche s'est révélée inefficace pour le second. L'expérience mettait en évidence des comportements incontestablement différents dans l'un et l'autre cas, mais la précision des résultats ne permettait pas d'exprimer cela par le calcul des coefficients de transfert.

C'est ce qui nous a conduit à pousser plus loin l'analyse du processus de transfert, dans la direction d'un examen plus approfondi des lois fondamentales, et en nous appuyant sur les éléments apportés par l'analyse du matériau à l'échelle microscopique. Nous attendions de ce détour une explicitation de ce que l'expérience suggère sans permettre de le saisir pleinement au moyen des concepts macroscopiques classiques.

Ce qui devait, dans notre projet initial, constituer une étape vers la modélisation de certains problèmes pratiques de transfert est ainsi devenu un objet d'étude en soi.

Ces quelques mots sur l'histoire des travaux dont nous présentons ici les résultats nous permettent d'attirer l'attention sur quelques points qui ne doivent pas être perdus de vue à la lecture de ce mémoire.

Le mortier de ciment est, d'un premier point de vue, un matériau qui présente un grand intérêt pour une approche à l'échelle microscopique. L'étendue considérable de la gamme des dimensions de pores qu'on y trouve oblige à prendre en compte deux phénomènes qui sont le plus souvent considérés comme secondaires dans les milieux poreux tels que les sols : la condensation d'eau en quantité non négligeable sous la forme adsorbée, et le transfert de la vapeur par effusion, dans les pores les plus fins. A cela s'ajoute la difficile question, que nous avons abordée de la façon la plus simple, du type d'interconnexion existant entre des pores dont la dimension va de quelques dizaines d'Angström au centième de millimètre ou plus.

D'un second point de vue, le mortier n'est pas le matériau idéal pour se livrer à ce genre d'investigations. D'une part, il peut subir des altérations difficilement contrôlables, et dont les conséquences sont mal connues, d'autre part, le mode de fabrication des échantillons ne permet pas d'obtenir des caractéristiques parfaitement reproductibles. Il faut ajouter à cela que la nature des processus en jeu dans le transfert d'eau et l'importance de certains paramètres ne sont apparues qu'au cours des expériences, de sorte que les qualités du dispositif expérimental ne sont pas toujours parfaitement adaptées à l'observation de phénomènes qui n'étaient pas attendus.

Il en est ainsi par exemple du contrôle de l'humidité relative de l'air au voisinage de la saturation, problème dont la difficulté sur le plan expérimental est bien connue, et qui joue dans les phénomènes étudiés un rôle particulièrement sensible. Il en est de même de la nécessité, révélée par les essais, de mesures de teneur en eau dans une zone très mince au voisinage de la face exposée de l'échantillon.

Certaines des difficultés expérimentales rencontrées tiennent à la nature même du matériau et des processus en jeu, et peuvent par conséquent difficilement être surmontées. C'est pourquoi nous nous sommes appuyé dans une large mesure sur l'analyse des phénomènes fondamentaux pour tenter d'aboutir à une conception cohérente du comportement de l'eau dans le mortier, capable de rendre compte des principaux faits expérimentaux. Nous ne pouvons toutefois affirmer que cette conception soit démontrée explicitement par l'expérience, ni qu'elle constitue la seule explication possible des observations expérimentales présentées.

Enfin l'histoire de ce travail est encore à l'origine de son caractère composite. Il fait appel à des démarches empruntées à plusieurs spécialités : théories de l'adsorption et de la capillarité, analyse porosimétrique et réseaux poreux, méthodes d'analyse des transferts empruntées à la physique des sols, thermodynamique du non équilibre, méthodes de la thermique du bâtiment. Nous tentons une synthèse des apports de ces différentes approches de la réalité complexe des milieux poreux, mais en nous en tenant, dans chacun des domaines auxquels nous faisons appel, à des modélisations simples, prenant ainsi le risque de ne satisfaire aucun des spécialistes concernés.

C H A P I T R E P R E M I E R

LA CONDENSATION A L'EQUILIBRE DANS LES MILIEUX POREUX ET LE ROLE DE LEUR STRUCTURE

Les phénomènes étudiés dans ce mémoire concernent la condensation et le mouvement de l'eau au sein d'un milieu poreux. Il s'agit de l'introduction d'un fluide considéré comme étranger dans un solide poreux. Toute notre étude se situe dans le cadre d'une hypothèse de base : le fluide étranger n'a aucune action, ni mécanique, ni chimique sur le solide. Nous supposons négligeables les déformations de la matrice solide, et excluons toute dissolution de celle-ci. La matrice poreuse est considérée comme inerte.

Le fluide étranger présente une phase condensée. Si, cette phase ne remplit pas totalement les pores de la matrice, celle-ci est dite non saturée. La partie des pores non occupée par la phase condensée est, dans les conditions habituelles, occupée par la vapeur du fluide éventuellement mélangée à de l'air. On suppose que cette vapeur a les propriétés d'un gaz parfait, et que lorsque de l'air est aussi présent, il forme avec elle un mélange de gaz parfaits qui demeure à la pression atmosphérique. De plus, nous considérons l'air comme un composant inerte, qui n'est susceptible ni de se condenser sur la matrice poreuse, ni d'interagir avec elle ou avec la phase condensée. De sorte que la phase gazeuse nous intéressera essentiellement du point de vue de la concentration de vapeur du fluide étranger qui y règne, que nous noterons ρ_v (g/cm³ de phase gazeuse).

Les problèmes de la condensation d'eau ou plus généralement de fluide dans un milieu poreux sont centrés autour de la coexistence du fluide sous deux formes: la vapeur, et la (ou les) phases condensées fluides. Dans ce chapitre, nous définissons les grandeurs d'état fondamentales qui interviendront dans toute la suite et nous examinons la nature des phases condensées, en distinguant les phénomènes d'adsorption de surface et de capillarité. D'autre part, nous examinons la condition d'équilibre entre les différentes phases du fluide étranger.

1. GENERALITES

1.1. L'équilibre entre la phase condensée et sa vapeur : loi de KÉLVIN

Lorsque deux phases d'un mélange sont en équilibre ([1] , p. 442) les potentiels chimiques d'un même constituant dans chacune des deux phases sont égaux. Au sein d'un milieu poreux où le fluide est en équilibre, les potentiels thermodynamiques (ou enthalpies libres spécifiques) du fluide sont identiques dans les deux phases. Notons g_L et g_V ces enthalpies libres par unité de masse :

$$g_L = g_V$$

L'enthalpie libre de la vapeur s'exprime aisément avec l'hypothèse que la phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits. ([1] , p. 431) :

$$g_V = \frac{RT}{M} \cdot (f(T) + \text{Log } p_V) \quad (\text{I.1})$$

$f(T)$ étant une fonction de la température.

Considérons le cas de l'équilibre à la température T d'une surface plane de liquide condensé en contact avec sa vapeur saturante (éventuellement mélangée avec l'air) :

$$p_V = p_{Vs}$$

$$g_V^{\circ} = \frac{RT}{M} \cdot (f(T) + \text{Log } p_{Vs})$$

Cette enthalpie libre est habituellement, dans l'étude des milieux poreux, prise comme référence à la température T pour la définition de l'état de la vapeur. Concernant la phase condensée, la référence correspondante sera l'enthalpie libre du liquide à une pression standard, g_L° :

$$g_V^{\circ} = g_L^{\circ}$$

Ceci permet de définir une notion dérivée du potentiel thermodynamique, connue sous le nom de *potentiel matriciel* [56] :

$$\Phi_L = \rho_L (g_L - g_L^{\circ})$$

$$\Phi_V = \rho_V (g_V - g_V^{\circ})$$

Cette grandeur s'exprime en unités de pression. Cette opération permet d'éliminer la fonction $f(T)$, mais il convient de noter qu'elle n'est justifiée qu'à une température donnée. L'utilisation des grandeurs ϕ_L et ϕ_V à la place du potentiel thermodynamique n'est pleinement licite que dans l'étude des processus isothermes, et demande un examen particulier dans les autres cas. Sous cette réserve, la loi de l'équilibre peut s'écrire :

$$\phi_L = \phi_V = \frac{p_L RT}{M} \cdot \text{Log} \frac{p_V}{p_{Vs}} \quad (I.2)$$

A température donnée :

$$\frac{p_V}{p_{Vs}} = \frac{p_L}{p_{Vs}}$$

Cette grandeur sera nommée dans la suite *pression relative de vapeur*, ou dans le cas de l'eau, *humidité relative*, notée h .

La loi de l'équilibre s'écrit aussi :

$$\phi_L = \phi_V = \frac{p_L RT}{M} \cdot \text{Log} h \quad (I.3)$$

Le potentiel matriciel est généralement *négatif*. Cette formulation de la *loi de KELVIN* est générale et n'exige pas qu'on précise la nature de la phase condensée. Elle repose sur l'égalité des potentiels thermodynamiques, et l'hypothèse que la vapeur est un gaz parfait.

Interprétation moléculaire

Il nous sera utile par la suite de faire ici le lien entre cette loi et l'approche moléculaire des phénomènes au contact entre phase condensée et vapeur, telle qu'on la trouve dans les diverses théories de l'adsorption que nous évoquerons plus tard (LANGMUIR [5] , BET [6]), ainsi que chez DE BOER [4] .

Considérons une aire unité sur l'interface entre la phase condensée et le gaz. Le nombre de molécules heurtant l'interface en provenance de la vapeur et venant s'y fixer durant l'unité de temps est proportionnelle à la concentration de la vapeur,

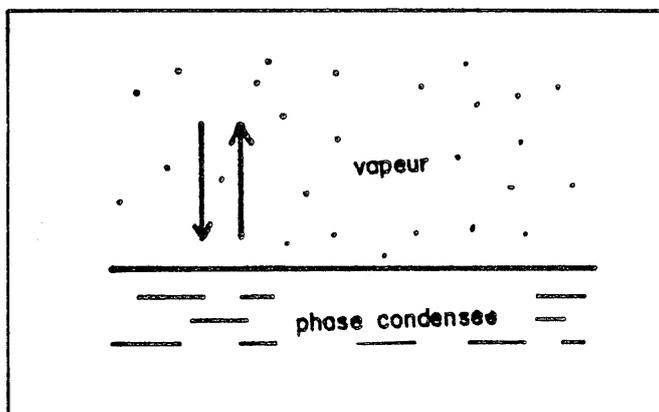


Figure I.1 : EQUILIBRE DES PHASES :
Echanges moléculaires

ou à sa pression partielle : $A \cdot p_v$. Dans la phase condensée, chaque molécule est liée aux voisines par des forces qu'on peut caractériser par une énergie de liaison E_l . Elle possède par ailleurs une énergie cinétique dont la valeur est aléatoire et qui permet à certaines molécules d'échapper aux forces de liaison et de passer dans la phase vapeur. Le nombre de ces molécules dans l'unité de temps est formulé, conformément à une répartition statistique de BOLTZMAN des énergies cinétiques [2] ;

$$B \cdot e^{-\frac{E_l}{RT}}$$

L'équilibre des phases s'interprète alors comme l'égalité des flux de molécules échappant à la phase condensée et y pénétrant :

$$A \cdot p_v = B \cdot e^{-\frac{E_l}{RT}} \quad (\text{I.4})$$

Notons en particulier que dans le cas du liquide libre en équilibre avec sa vapeur saturante, $p_v = p_{vs}$ et l'énergie E_1 n'est autre que la chaleur latente de vaporisation par mole, $\mathcal{L} \cdot M$:

$$A \cdot p_{vs} = B \cdot e^{-\frac{\mathcal{L} \cdot M}{RT}} \quad (I.5)$$

Cette formule peut s'interpréter comme une forme intégrée, au voisinage de la température T , de l'équation de Clapeyron. Celle-ci s'écrit en effet :

$$\mathcal{L} = T \left(\frac{1}{p_{vs}} - \frac{1}{p_L} \right) \frac{dp_{vs}}{dT} \quad (I.6)$$

d'où l'on tire avec $p_L \gg p_{vs}$ et $\frac{p_{vs}}{p_L} = \frac{RT}{M}$:

$$\mathcal{L} = T \cdot \frac{RT}{M p_{vs}} \cdot \frac{dp_{vs}}{dT} \quad (I.7)$$

$$p_{vs} = \text{cte} \cdot e^{-\frac{\mathcal{L} M}{RT}}$$

Cette formule est identique à (I.5)

Faisant le rapport de (I.4) et (I.5) :

$$\frac{p_v}{p_{vs}} = e^{\frac{\mathcal{L} M - E_1}{RT}} \quad (I.8)$$

ou encore :

$$\mathcal{L} M - E_1 = RT \cdot \text{Log } h \quad (I.9)$$

La comparaison avec la loi de KELVIN (I.2) fait apparaître le potentiel matriciel comme lié à l'énergie de liaison E_1 des molécules de la phase condensée lorsqu'elle est dans un état autre que son état standard :

$$E_1 = \mathcal{L} M - \frac{\phi_L M}{p_L} \quad (I.10)$$

Le potentiel matriciel apparait ainsi comme l'énergie (par unité de volume de phase condensée) qui s'ajoute à la chaleur latente de vaporisation lorsque la phase condensée n'est pas dans son état standard, que ce soit un effet de l'adsorption ou de la capillarité.

1.2. Phase condensée : capillarité et adsorption de surface

Jusqu'à présent, nous n'avons pas cherché à exprimer le potentiel de la phase condensée autrement qu'en l'identifiant à celui de la vapeur. Pour le faire, il nous faut examiner de plus près l'état physique de la phase condensée dans le milieu poreux. Deux types d'eau condensée sont généralement distingués au sein du liquide : la phase *capillaire*, et la phase *adsorbée*.

La phase *capillaire* est un liquide au sens ordinaire, présent dans le milieu sous une forme très divisée. L'interface entre le liquide et le gaz environnant est formé d'un grand nombre de *ménisques* au niveau desquels interviennent les forces de *tension superficielle* exprimées notamment par la *LOI DE LAPLACE* : une discontinuité de pression existe à la traversée de l'interface. Cette discontinuité est proportionnelle à la courbure de l'interface :

$$p_o - p_L = \frac{\sigma}{R} \quad (I.11)$$

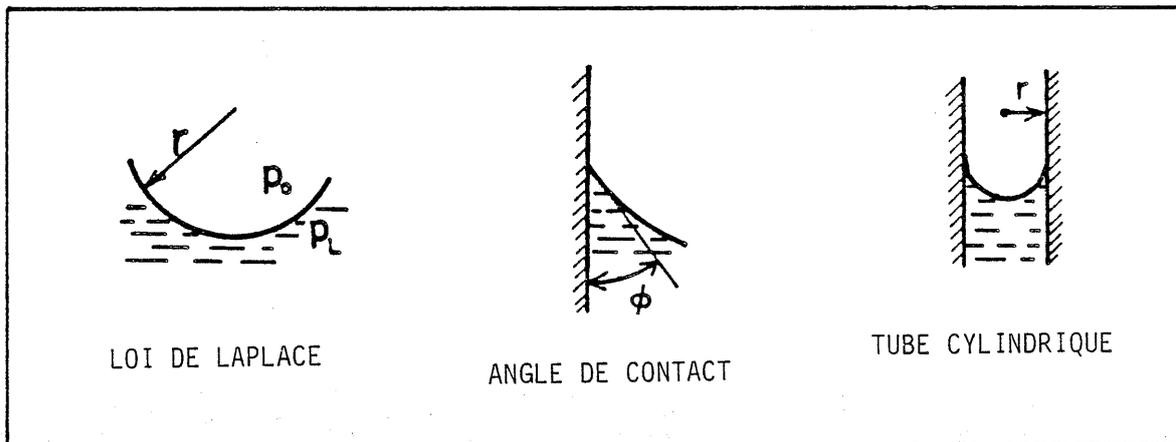


Figure I.2 : CAPILLARITE

σ est le *coefficient de tension superficielle*, caractéristique des deux fluides en présence. Le rayon de courbure de l'interface dépend de sa géométrie. Une sphère de rayon r a un rayon de courbure $r/2$, un cylindre de rayon r un rayon de courbure r .

Un second phénomène est à prendre en compte lorsqu'on fait intervenir une paroi solide : le raccordement de l'interface avec la paroi se fait suivant un angle constant appelé *angle de contact*, caractéristique de la nature des trois phases. La notion macroscopique d'angle de contact représente en fait le raccordement tangentiel de l'interface avec la couche de molécules adsorbées sur la paroi du capillaire, avec déformation de cette interface dans un voisinage de la paroi de l'ordre de quelques épaisseurs moléculaires. Lorsque le diamètre du capillaire est du même ordre de grandeur, on peut douter que la valeur de l'angle de contact mesurée dans un capillaire de grand diamètre puisse s'appliquer. En outre, concernant un solide comme la pâte de ciment qui fait l'objet de notre étude, dont il n'existe pas de forme non poreuse, la définition même de l'angle de contact macroscopique est problématique. Devant ces difficultés, nous avons retenu dans la suite l'hypothèse simplificatrice d'un raccordement tangentiel de l'interface capillaire aux parois du solide.

Dans ces conditions, il est utile d'exprimer la loi de Laplace pour un pore cylindrique de rayon r rempli d'un liquide présentant une interface sphérique tangente aux parois :

$$p_0 - p_L = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{I.12})$$

Nous allons maintenant exprimer le potentiel ϕ_L d'une phase capillaire. L'enthalpie libre d'un corps pur sous une seule phase s'exprime par ([1], p. 147) :

$$dg_L = - \mathcal{S} \cdot dT + \frac{1}{\rho_L} dp_L \quad (\text{I.13})$$

où \mathcal{S} est l'entropie. La phase liquide est quasiment incompressible ($\rho_L = \text{cte}$).

Le potentiel matriciel ϕ_L , tel que nous l'avons défini se calcule à l'aide de la transformation qui amène, à température constante, le liquide, de son état de référence de pression p_0 à son état actuel. La pression p_0 pourra être celle de la vapeur saturante si la phase capillaire est en contact avec elle seule, ou la pression atmosphérique si la vapeur est mélangée à de l'air.

$$g_L - g_L^0 = \int \frac{dp_L}{\rho_L} = \frac{p_L - p_0}{\rho_L}$$

$$\phi_L = \rho_L (g_L - g_L^0) = p_L - p_0 \quad (\text{I.14})$$

Le potentiel matriciel s'identifie à la pression du liquide. Compte-tenu de la loi de LAPLACE :

$$\phi_L = - \frac{\sigma}{\mathcal{R}} \quad (\text{I.15})$$

On obtient ainsi la définition usuelle du *potentiel capillaire*.

L'égalité des potentiels dans les deux phases s'écrit alors :

$$\phi_L = - \frac{\sigma}{\mathcal{R}} = \phi_V = \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \text{Log } h \quad (\text{I.16})$$

C'est cette formule qui est classiquement présentée sous le nom de loi de KELVIN. En fait, il s'agit de la restriction à la phase capillaire de la loi plus générale de l'équilibre des phases.

La phase capillaire cohabite dans le milieu poreux avec une autre forme condensée : *la phase adsorbée*, il s'agit d'une couche de molécules du fluide étranger déposée sur la surface du solide. Cette couche peut contenir une seule épaisseur de molécules (adsorption monomoléculaire) ou plusieurs (adsorption multimoléculaire) (fig I3). Les forces d'attraction exercées par la paroi solide sur les molécules du fluide étranger sont à l'origine de la formation de cette couche adsorbée. Il convient de noter que cette forme de fluide condensé ne peut être assimilée à une phase liquide au sens habituel. Les molécules y sont en effet disposées, au moins au voisinage de la paroi, de façon bidimensionnelle. En particulier, la notion de pression n'y est plus pertinente puisque celle-ci repose sur l'hypothèse

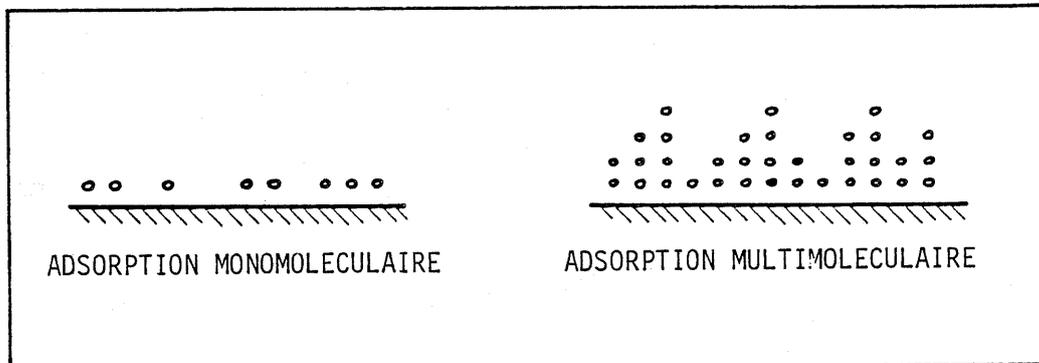


Figure I.3 : ADSORPTION DE SURFACE

d'isotropie de la phase. Certains auteurs utilisent la notion de pression bidimensionnelle [14]. Cette remarque nous interdit d'exprimer le potentiel de cette phase comme nous l'avons fait pour la phase capillaire.

Les deux types de fluide condensé-capillaire et adsorbé - coexistent en général dans un milieu poreux. La quantité de fluide contenue dans chacune des deux phases condensées dépend du degré de division du matériau et du potentiel. Dans le paragraphe suivant, nous isolons l'adsorption et faisons abstraction de la capillarité. La présence simultanée des deux phases sera examinée ultérieurement.

2. L'ADSORPTION DE SURFACE

La nature des phénomènes d'adsorption montre que la surface latérale présentée par les pores d'un matériau joue un rôle essentiel. On appelle *surface spécifique* (volumique) la surface totale des pores contenus dans l'unité de volume du matériau. Nous la noterons S_0 . Cette surface présente une forme complexe et une courbure. Les théories de l'adsorption que nous examinons ci-après négligent l'influence de cette courbure et assimilent cette surface à son développement suivant un plan. Dans ces conditions, l'unité de volume du matériau contient une surface S_0 couverte d'une couche de molécules dont nous appellerons l'épaisseur moyenne e_a . La teneur volumique en fluide condensé, θ , est :

$$\theta = S_0 \cdot e_a \text{ (cm}^3/\text{cm}^3\text{)} \quad (I.17)$$

L'objectif commun des théories de l'adsorption est de prévoir la quantité de fluide adsorbé, caractérisée par θ ou e_a , en fonction de l'état du fluide, caractérisé par le potentiel commun aux phases adsorbée et vapeur. Ce potentiel étant lié au rapport $h = p_v / p_{vs}$, pression relative de la vapeur, les résultats théoriques ou expérimentaux sont le plus souvent présentés sous la forme d'une relation entre h et θ à température donnée, relation appelée *isotherme d'adsorption*.

Les diverses théories de l'adsorption se différencient par la formulation, explicite ou non, du potentiel ϕ_L de la phase condensée en fonction de la teneur volumique θ , par la nature des forces intermoléculaires auxquelles elles font appel, et par le schéma de la disposition des molécules au voisinage de la paroi solide.

2.1. Adsorption monomoléculaire. Théorie de LANGMUIR [5]

La partie S de la surface spécifique S_0 est couverte d'une seule épaisseur de molécules. La densité surfacique de ces molécules peut être caractérisée par une distance intermoléculaire α_0 . Les valeurs généralement adoptées pour α_0 diffèrent peu de la distance intermoléculaire moyenne dans le fluide à l'état liquide [12, 13, 14, 15]. Ces molécules sont liées au solide par

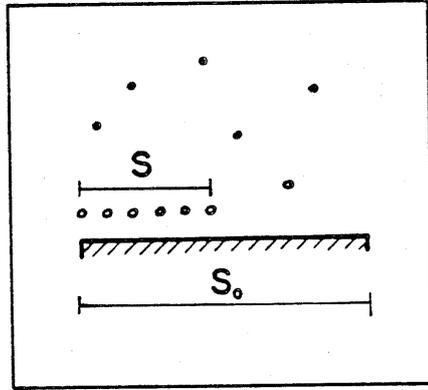


Figure I.4 : THEORIE DE LANGMUIR

des forces dont la nature n'est pas précisée, caractérisées par une énergie de liaison E_1 (par mole).

L'équilibre est caractérisé comme nous l'avons indiqué au paragraphe 1.1 par l'égalité du nombre des molécules s'échappant de la couche condensée qui occupe la surface S et du nombre des molécules en provenance de la vapeur, qui peuvent être captées lorsqu'elles heurtent la surface solide non couverte $S_0 - S$ (fig. I.4) :

$$B \cdot S \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} = A \cdot p_v \cdot (S_0 - S)$$

En appelant θ_m la teneur volumique en phase condensée lorsque la couverture est totale, ou teneur en liquide monomoléculaire, l'isotherme d'adsorption prend la forme :

$$h = C \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot \frac{\theta}{\theta - \theta_m} \quad (\text{I.18})$$

Le domaine d'application généralement reconnu à la théorie de LANGMUIR est celui des faibles pressions relatives, $h < 0,1$.

2.2. Adsorption multimoléculaire - B.E.T.

Dans cette théorie due à BRUNAUER, EMMETT et TELLER, [6] plusieurs couches successives de molécules, d'aires décroissantes, sont superposées sur la surface des pores.

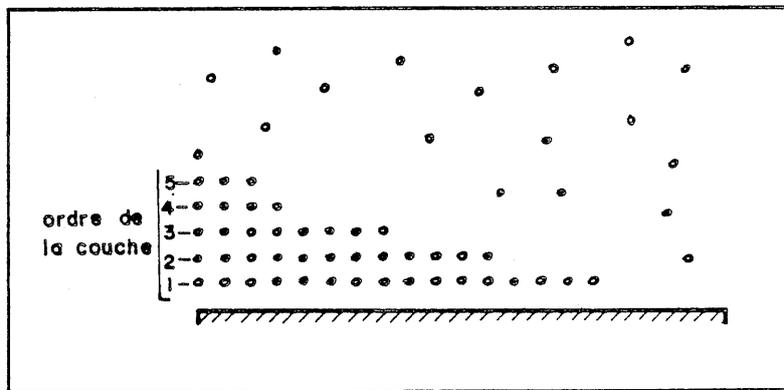


Figure I.5 : THEORIE B.E.T.

Les molécules de la première couche sont liées au solide par une énergie molaire E_1 . Celles des autres couches sont liées par une énergie supposée égale à la chaleur latente de vaporisation $\mathcal{L}M$. La couche d'ordre i a une aire totale S_i ,

dont la partie $S_i - S_{i+1}$ est exposée au contact de la vapeur. Le bilan des flux de molécules échangées avec la phase gazeuse par chaque couche conduit à une relation entre la teneur en fluide condensé θ est la pression de vapeur relative h moyennant deux hypothèses : le nombre de couches est infini, et lorsque h tend vers 1, la teneur en fluide condensé tend virtuellement vers l'infini :

$$\frac{\theta}{\theta_m} = \frac{C \cdot h}{(1-h) \cdot (1-h + C \cdot h)} \quad (I.19)$$

Le coefficient C est lié à l'énergie E_1 par :

$$C = e^{\frac{E_1 - LM}{RT}} \quad (I.20)$$

Cette théorie est généralement appliquée dans le domaine de pressions relatives $0 < h < 0,3$. Son application aux isothermes d'adsorption expérimentaux obtenus avec de l'azote ou du krypton à basse température permet une évaluation couramment pratiquée de la surface spécifique des matériaux, dite "surface BET".

2.3. Adsorption multimoléculaire. Théorie polaire

Cette théorie est due à ZWICKER et DE BOER [7] d'une part, à BRADLEY [8, 9, 10] d'autre part. Elle se distingue de la précédente en situant l'origine physique de l'énergie de liaison des molécules adsorbées dans les forces électrostatiques et la polarisation des molécules.

La polarisation d'une molécule placée dans un champ électrique \vec{E} peut résulter de deux phénomènes ([2] , page 428). En premier lieu la polarisation interne qui résulte de l'action du champ électrique sur le nuage électronique et fait apparaître un dipole de moment $\vec{\mu}_1 = \beta_{int} \vec{E}$. β_{int} est la polarisabilité. Un autre type de polarisation concerne les molécules possédant un moment dipolaire naturel μ_0 . Lorsqu'une telle molécule est placée dans un champ électrique \vec{E} , son orientation cesse d'être totalement aléatoire. L'orientation moyenne est le résultat de la concurrence entre l'agitation thermique et les forces électrostatiques qui tendent à orienter le moment dipolaire parallèlement au champ électrique. Pour les faibles champs électriques, le moment dipolaire moyen induit par l'orientation de la molécule est ([2]) :

$$\frac{\mu_o^2}{3k_B \cdot T} \cdot \vec{E}$$

où k_B est la constante de BOLTZMAN. Le moment dipolaire total résulte alors de la superposition des deux types de polarisation :

$$\vec{\mu}_t = \left(\beta_{int} + \frac{\mu_o^2}{3k_B T} \right) \cdot \vec{E} \quad (I.21)$$

Il est à noter que, dans le cas de l'eau qui nous intéressera particulièrement dans la suite, le second terme de la polarisabilité est nettement prépondérant aux températures usuelles.

BRADLEY considère la phase adsorbée comme formée de n couches dans chacune desquelles toutes les molécules ont un même moment dipolaire moyen μ_i . Ce moment résulte, pour chaque couche autre que la première et la dernière du champ électrique créé par les deux couches immédiatement voisines. La première couche subit l'action du champ électrique \vec{E}_o régnant au voisinage du solide et de la seconde couche. La dernière couche ne subit que l'action de l'avant-dernière.

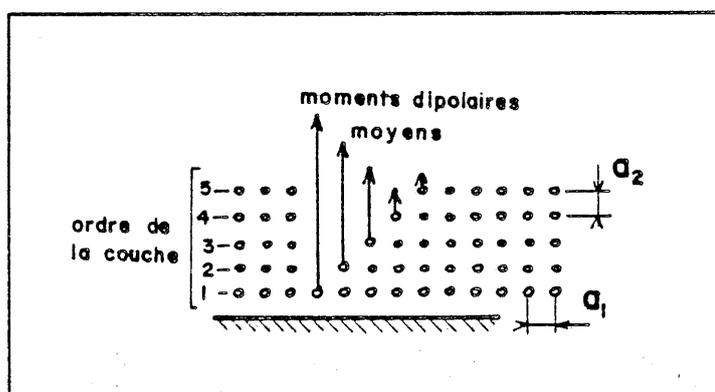


Figure I.6 : THEORIE POLAIRE

Après avoir calculé le champ électrique créé par une couche, considérée comme un pavage de côté a_1 de dipôles μ_i , à la distance a_2 qui la sépare de ses voisines, BRADLEY montre que chaque couche induit sur ses voisines immédiates une polarisation proportionnelle à son propre moment dipolaire, le coefficient de proportionnalité k étant de la forme :

$$k = \frac{A}{\alpha_1^3} \cdot \left(\beta_{int} + \frac{\mu_0^2}{3 k_B \cdot T} \right) \quad (I.22)$$

Ceci permet de calculer, à partir du champ créé par le solide ϵ_0 au niveau de la première couche, l'état de polarisation de la dernière couche. BRADLEY identifie alors l'énergie nécessaire pour arracher cette couche et disperser ses molécules au potentiel thermodynamique et montre -moyennant quelques hypothèses supplémentaires et une correction due à BRUNAUER et al [6] - qu'il est de la forme :

$$\phi_L = - B \cdot l^{2n} \quad (I.23)$$

où l est un coefficient numérique lié à k par :

$$k = \frac{l}{1+l^2} \quad (I.24)$$

Le nombre de couches n peut s'exprimer comme le rapport θ/θ_m . On peut écrire la formule (I.23) :

$$\text{Log } |\phi_L| = \text{Log } B + 2 \frac{\theta}{\theta_m} \cdot \text{Log } l \quad (I.25)$$

Nous retiendrons le caractère linéaire de la relation entre la teneur en fluide condensé et le logarithme du potentiel. De plus, le coefficient l , inférieur à 1 est une fonction de la température dont la forme peut être prévue en tenant compte de la relation entre l et k . Dans le cas de l'eau, le moment naturel μ_0 étant grand, on peut négliger sans grande erreur la polarisabilité interne et écrire :

$$k \approx \frac{C}{T}$$

Si cette théorie a connu peu de succès, comparativement au BET, dans l'étude de l'adsorption de gaz tels que l'azote ou l'argon dépourvus de moment dipolaire naturel, elle nous paraît digne d'intérêt en ce qui concerne l'eau, dont le fort moment dipolaire naturel est à l'origine de nombre de ses propriétés physiques particulières.

Remarquons cependant que la forme finale n'est acquise qu'au prix d'hypothèses très restrictives et peu vraisemblables concernant notamment la disposition géométrique très régulière des molécules au sommet d'un maillage parallélépipédique d'extension infinie parallèlement à la surface adsorbante. Cette hypothèse conditionne fortement la valeur calculée par BRADLEY [8, 9] du coefficient numérique A figurant dans l'expression (I.22) de k , qu'il ne semble pas raisonnable de retenir. La valeur de ℓ ne peut alors être supposée connue et la formule (I.25) montre que dans ces conditions, la connaissance des isothermes d'adsorption par voie expérimentale ne permet pas d'accéder à θ_m , ni par conséquent à la surface spécifique, qui est le facteur généralement recherché. Une autre critique consiste à remarquer que la théorie ne s'applique qu'à un nombre entier de couches complètes et aboutit donc à une isotherme formée de points discrets. De plus, les formules ne sont exactes qu'avec un nombre suffisant de couches.

3. COEXISTENCE DES DEUX MODES DE CONDENSATION : LE MODELE B.J.H.

Nous savons maintenant qu'au sein d'un milieu poreux coexistent, d'une part, du liquide condensé sous forme capillaire, soumis à une condition de courbure d'interface :

$$\phi_L = \phi_V = \frac{p_L RT}{M} \cdot \text{Log } h = -\frac{\sigma}{\mathcal{R}} \quad (\text{I.16})$$

d'autre part, une phase adsorbée dont on peut évaluer l'épaisseur équivalente e_a en fonction de h si l'on applique une théorie de l'adsorption. Le modèle B.J.H. (BARRETT, JOYNER, HALENDA, [3] page 138, [28]) se propose de calculer la teneur totale en phase condensée en fonction de h , en tenant compte de la part due à chacune des phases.

3.1. Le modèle B.J.H.

Sa mise en oeuvre nécessite tout d'abord une hypothèse concernant la forme des pores du matériau. Nous retiendrons l'hypothèse des pores cylindriques, qui est la plus généralement admise. Le matériau comporte une gamme plus ou moins étendue de rayons de pore, r . Pour une valeur donnée de la pression de vapeur relative h , l'épaisseur de la couche adsorbée est $e_a(h)$ et le rayon de courbure des éventuelles interfaces capillaires est :

$$\mathcal{R}(h) = - \frac{\sigma M}{\rho_L R T} \cdot \frac{1}{\text{Log } h}$$

e_a et \mathcal{R} sont des fonctions croissantes de h . Un pore de rayon r est susceptible de se remplir par capillarité dès lors que h atteint une valeur telle que le noyau non occupé par la couche adsorbée de rayon $r - e_a(h)$ est suffisamment petit pour contenir une interface sphérique de rayon de courbure $\mathcal{R}(h)$ c'est à dire de rayon $2 \cdot \mathcal{R}(h)$

$$r = 2 \cdot \mathcal{R}(h) + e_a(h) \quad (\text{I.26})$$

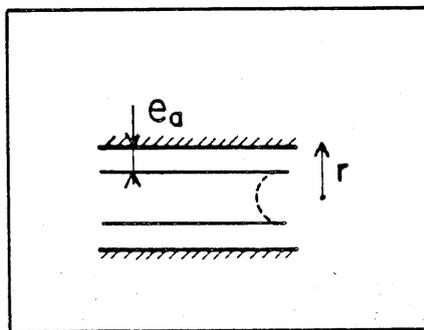


Figure I.7 : MODELE B.J.H.

Soit $\eta(r)$ le volume des pores de rayon inférieur à r dans l'unité de volume du matériau, et $S(r)$ la surface latérale des pores de rayon supérieur à r . Pour une valeur donnée de h , soit $r(h)$ le rayon qui délimite les pores fins capables de contenir l'interface capillaire. Le volume de liquide contenu dans les pores soumis à l'adsorption seule est, si l'on néglige l'effet de la courbure, $S(r) \cdot e_a(h)$. D'où :

$$\theta = \eta(r(h)) + S(r(h)) \cdot e_a(h) \quad (I.27)$$

La connaissance des fonctions $\eta(r)$ et $S(r)$, c'est à dire de la structure poreuse du matériau, ainsi que de la fonction $e_a(h)$ issue d'une théorie de l'adsorption permet donc la prévision de la relation $\theta(h)$ c'est-à-dire de l'isotherme de sorption.

Un point délicat est celui de la formulation de $r(h)$. Il est d'usage de distinguer, dans le cas des pores cylindriques, différents cas. ([3], page 126, [30]). La formule I.26, compatible avec un ménisque sphérique, est utilisée dans le cas de la *désorption*, c'est à dire lorsqu'un matériau est soumis successivement à des valeurs décroissantes de h . Dans le cas des valeurs croissantes de h , on distingue les pores ouverts à un bout et les pores ouverts aux deux bouts. Dans le cas des premiers, c'est encore la formule (I.26) qui est appliquée. On considère en effet que le fond du pore contient dès les faibles valeurs de h de petits ménisques sphériques, dont le rayon est inférieur à celui du pore, mais capable de l'envahir entièrement lorsque h atteint la valeur suffisante prévue par la formule (I.26). On dit que le fond du pore catalyse la condensation capillaire.

Dans le cas des pores ouverts aux deux extrémités, cette catalyse ne se produit pas et l'on admet pour seuil de remplissage du pore une valeur plus élevée de h , h' telle que :

$$r = \mathcal{R}(h') + e_a(h') \quad (I-28)$$

Cette valeur h' est celle pour laquelle un ménisque capillaire *cylindrique* coaxial au pore a un rayon qui fait coïncider sa surface avec celle de la couche

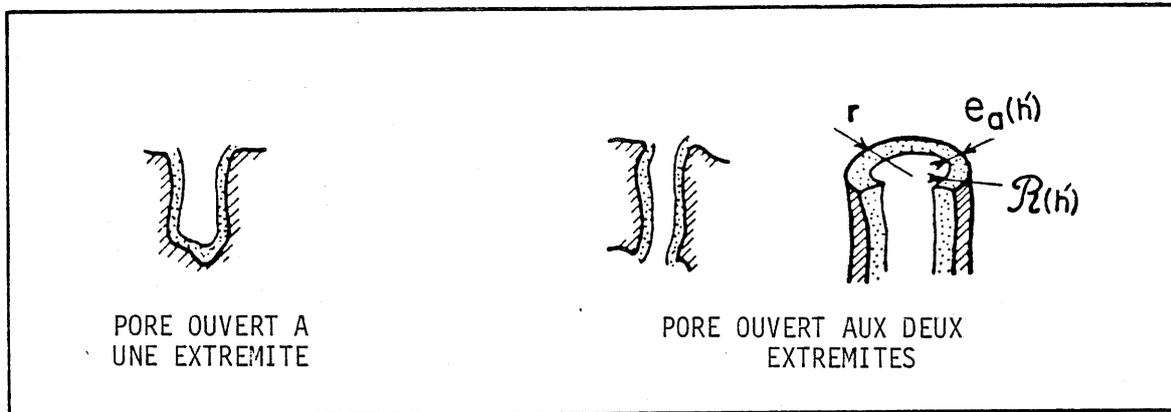


Figure I.8 : AMORCE DE LA CONDENSATION CAPILLAIRE

adsorbée d'épaisseur e_a . La couche adsorbée atteint ici une épaisseur suffisante pour amorcer la condensation capillaire. Si, à partir de cette valeur h' , on imagine un nouvel accroissement de h , il se traduira par l'augmentation du rayon capillaire, ce qui supposerait si le ménisque cylindrique se maintenait, une diminution du volume condensé dans le pore. Ceci étant incompatible avec la croissance de l'épaisseur adsorbée, le liquide adopte son autre configuration stable vis à vis de la capillarité : il forme un ménisque sphérique de rayon double, et emplit tout le pore.

Cette argumentation peut sembler contestable, nous nous sommes cependant conformés, dans notre utilisation du modèle "BJH" aux méthodes en usage chez les praticiens de l'adsorption.

3.2. Estimation de l'épaisseur adsorbée

C'est la connaissance des lois de l'adsorption qui devrait permettre de calculer l'épaisseur adsorbée e_a en fonction de la pression relative de vapeur h . Parmi les théories de l'adsorption que nous avons citées, la théorie de LANGMUIR ne le permet pas, puisqu'elle se limite au cas d'une seule épaisseur moléculaire ; la théorie BET n'est pas applicable puisqu'elle envisage un nombre théoriquement infini d'épaisseurs moléculaires couvrant partiellement la surface ; la théorie polaire permet d'atteindre l'objectif, mais elle est généralement peu reconnue pour les adsorbats dépourvus de moment dipolaire qui sont le plus souvent utilisés dans l'application du modèle B.J.H..

Les praticiens font appel à une quatrième formule d'adsorption développée par HALSEY [11], dont nous n'avons pas fait état parmi les théories de l'adsorption car elle présente un caractère beaucoup plus empirique que les autres. Halsey propose la formule suivante de l'épaisseur adsorbée :

$$e_a(h) = A \left(\text{Log} \frac{P_{vs}}{P_v} \right)^{-B} = A. (-\text{Log} h)^{-B} \quad (\text{I.29})$$

qui fait apparaître e_a comme une fonction puissance du potentiel matriciel. Les constantes A et B dépendent de la nature de l'adsorbant et de la température d'expérience.

Pour être complet, précisons que certains auteurs se sont préoccupés de l'éventuelle influence du rayon des pores sur le comportement de l'épaisseur adsorbée. Ainsi KARNAUKHOV et KISELEV [29] postulent une épaisseur telle que le volume adsorbé est, pour une valeur de h donnée, indépendant de la courbure de la couche adsorbée.

3.3. Les phénomènes d'hystérésis

Ils se manifestent par l'obtention d'isothermes $\theta(h)$ différents selon que le matériau poreux est soumis à des valeurs successives croissantes ou décroissantes de la pression relative h . On doit donc toujours distinguer les *isothermes de sorption* et les *isothermes de désorption*.

Une première cause d'hystéresis est apparue au paragraphe 3.1, dans l'hypothèse des pores cylindriques ouverts aux deux bouts : en sorption le remplissage capillaire d'un pore se produit pour une valeur de h correspondant à la formation d'un ménisque cylindrique, tandis qu'en désorption, la rupture du ménisque sphérique en place se produit à une valeur de h plus petite.

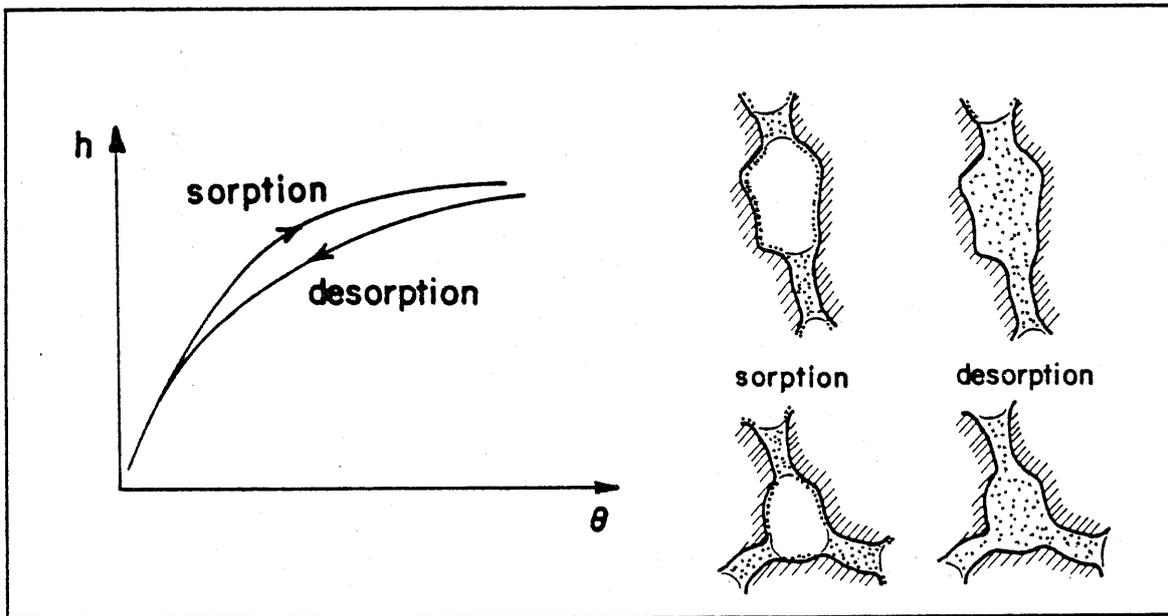


Figure I.9 : MECANISME DE L'HYSTERESIS

Une autre source majeure d'hystéresis est la forme "en bouteille d'encre" de certains pores [36] ou l'interconnexion particulière de pores de tailles différentes. Ces circonstances rendent possible, pour une même valeur de h et par conséquent une même valeur de la courbure d'interface capillaire, plusieurs configurations du liquide condensé compatibles avec la loi de Laplace et donnant lieu à des quantités condensées différentes. Les configurations à faible teneur en liquide se produisent lors de la sorption, les configurations à forte teneur en liquide lors de la désorption.

Dans ces deux cas, l'hystérésis résulte de la capillarité, et on ne trouve dans les descriptions de l'adsorption aucune source comparable de comportements différents en sorption et en désorption. C'est pourquoi on observe généralement sur les isothermes expérimentaux des branches confondues aux faibles valeurs de h : ce domaine est celui pour lequel aucune condensation capillaire importante ne se produit, aucun des pores du matériau n'étant suffisamment fin pour le permettre.

3.4. Mise en oeuvre pratique du modèle

La procédure quasi-normalisée [32] consiste à déterminer les isothermes de sorption de matériau préalablement dégazé. L'adsorbat peut être de l'azote, du krypton, ou de l'argon, à une température inférieure à la température critique (77°K en ce qui concerne l'azote). La sorption est poursuivie par paliers jusqu'à une valeur de h de l'ordre de 0,99. On procède ensuite éventuellement à la désorption par paliers, afin d'observer une possible hystérésis.

Le domaine des faibles valeurs de h est exploité pour déterminer la surface BET, en utilisant la formule (I.19) qui donne accès à la teneur monomoléculaire en condensat, θ_m . La surface spécifique s'en déduit grâce à (I.17) :

$$\theta_m = e_m \cdot S_0$$

e_m étant ici le diamètre occupé par une molécule dans la phase condensée.

L'exploitation de l'ensemble de l'isotherme [32] se fait ensuite en découpant le domaine des valeurs de h en pas Δh , auxquels correspondent des pas de teneur en liquide condensé $\Delta \theta$. Lors de l'augmentation de la pression relative de vapeur de h à $h + \Delta h$, la classe des pores de rayon r à $r + \Delta r$ se remplit par capillarité. Le rayon r de ces pores est fourni par l'une des formules (I.26) ou (I.28). Si ΔS_r est la surface latérale de ces pores, l'augmentation de volume condensé qui en résulte peut-être évaluée (fig. I-10) par :

$$\Delta \theta_1 = \frac{\Delta S_r (r - e_a)}{2} \quad (I.30)$$

Pour ce même pas de h , la surface $S(r)$ des pores non remplis par capillarité est affectée d'une variation d'épaisseur adsorbée Δe_a , ce qui donne lieu à une

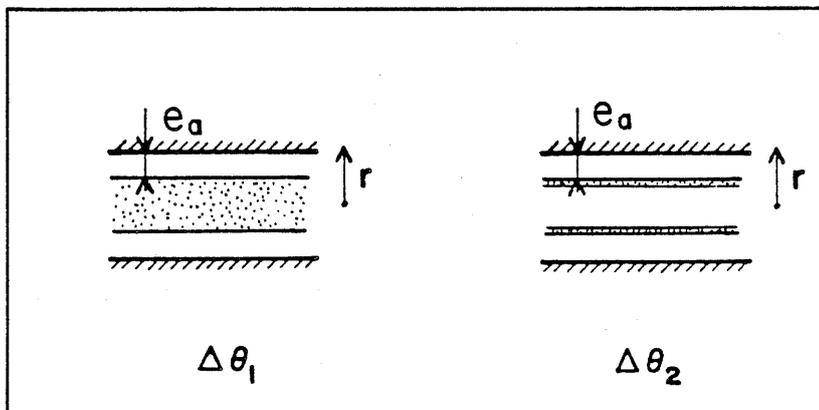


Figure I.10 : MODELE B.J.H.

augmentation de θ :

$$\Delta\theta_2 = S(r) \cdot \Delta e_a$$

Expérimentalement, l'augmentation observée de θ est :

$$\Delta\theta = \Delta\theta_1 + \Delta\theta_2 = \frac{\Delta S_r(r - e_a)}{2} + S(r) \cdot \Delta e_a \quad (\text{I.31})$$

La loi de Laplace, exprimée par l'une des formules (I.26) ou (I-28) donne accès à $r - e_a$, et la formule (I.29) permet de calculer e_a et Δe_a en fonction de h et Δh .

Dans la pratique, (I.31) est utilisée sous la forme :

$$\Delta S_r = \frac{2}{r - e_a} \cdot (\Delta \theta - S(r) \cdot \Delta e_a)$$

Le spectre des surfaces poreuses est déterminé par cumul des valeurs de ΔS_r calculées à chaque pas. Le cumul se fait par valeurs décroissantes de h , à partir d'un point de l'isotherme correspondant à une valeur élevée de h , de l'ordre de 0,99 si on dispose d'un tel point. On affecte à ce point une valeur initiale de $S(r)$, éventuellement nulle, et on procède au cumul. Le spectre de surfaces obtenu est généralement peu affecté par le choix de la valeur initiale. Simultanément, le spectre des porosités $\eta(r)$ est déterminé :

$$\Delta \eta_r = \Delta S_r \cdot \frac{r}{2} \quad (\text{I.32})$$

Cette procédure donne en général accès à un spectre des volumes et des surfaces poreuses dans le domaine des rayons de pore inférieurs à $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ (500 Å).

3.5. Éléments de critique et conclusion

L'une des critiques essentielles qu'on peut adresser à ce modèle est que bien des étapes du calcul reposent sur l'hypothèse des pores cylindriques. Il en est ainsi des formules (I-26) et (I-28) dérivées de l'équation de Laplace, ainsi que (I-30) et (I-32) qui expriment le rapport du volume et de la surface latérale d'un cylindre. Un développement semblable peut être conduit avec l'hypothèse de pores plats [31], le rôle du rayon étant dans ce cas joué par la distance séparant les parois du pore. Les spectres de surface obtenus sont peu affectés (voire même pas du tout) par le choix de l'une ou l'autre forme de pore. Quoi qu'il en soit l'objection peut toujours être levée en disant que le modèle ne prétend pas décrire la géométrie

réelle du réseau de pores du milieu, mais donne de celui-ci une représentation sous la forme d'un réseau de pores cylindriques qui a le même comportement que le réseau réel vis à vis des lois de l'adsorption et de la capillarité.

Le défaut du modèle n'est pas tant de choisir telle ou telle forme de pores, que d'affecter la même forme à tous les pores. La microscopie électronique permet de se faire une idée de la configuration géométrique d'un matériau tel que la pâte de ciment, ou le mortier [46, 42]. Les images disponibles montrent clairement que ce qui est appelé ici pore ressemble fort peu à une cavité ayant telle ou telle forme pratiquée dans un milieu plein. Il s'agit plutôt d'un espace vide extrêmement complexe dans un enchevêtrement de cristaux de formes, de tailles et de natures chimiques diverses. On est ainsi conduit à douter de la validité des notions qui fondent l'interprétation BJH, comme celles de dimensions de pore ou de classe de pores.

Pour prendre en compte la structure microscopique réelle de ce type de matériaux, il faudrait satisfaire à deux exigences liées entre elles. D'une part, être en mesure d'en donner une description adéquate en dégageant des facteurs géométriques caractéristiques moins rudimentaires que de simples dimensions. D'autre part, connaître les effets exacts des accidents de la structure géométrique sur les phénomènes étudiés. Ainsi, par exemple, concernant l'adsorption, nous avons déjà posé le problème de l'effet de la courbure de la couche adsorbée. Dans un cas extrême, fréquent dans un milieu poreux cristallisé, comme la présente de pointes, ou au contraire de failles aiguës, ce problème se pose avec beaucoup plus d'acuité encore. A notre connaissance, il n'est pas résolu. De plus, l'effet d'une particularité de la structure n'a aucune raison d'être la même sur tous les phénomènes physiques. Pour reprendre l'exemple de la présence de pointes, ses conséquences peuvent être fort différentes selon que l'on étudie l'adsorption de surface, la capillarité, ou l'écoulement du liquide. On voit donc que la mise en évidence des facteurs géométriques importants n'est pas un problème purement géométrique, mais dépend du phénomène physique que l'on envisage de décrire.

Ces quelques réflexions montrent que tenter de prendre en compte la complexité des structures poreuses est une opération délicate. Dans la suite de notre

travail, nous avons pris le parti de nous fonder largement sur un schéma représentatif inspiré dumodèle B.J.H. avec pores cylindriques, conscient de ses insuffisances et nous attendant à ce qu'il ne puisse rendre compte de façon satisfaisante de toutes les observations.

C H A P I T R E I I

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE POREUSE DU MORTIER ET DE LA CONDENSATION A L'EQUILIBRE

Dans ce chapitre, nous rassemblerons les résultats de divers essais qui ont en commun deux points. En premier lieu, ils étudient des états d'équilibre d'un fluide étranger au sein du matériau : toute notion de cinétique des phénomènes, ou de transfert est pour l'instant laissée de côté. En second lieu l'état du fluide dans le matériau est étudié en liaison constante avec sa *structure poreuse*. Il peut s'agir de déterminer la structure poreuse en interprétant les données expérimentales de sorption ou à l'inverse, d'utiliser la connaissance de la structure poreuse pour prédire le comportement du fluide.

Certains essais ont été réalisés par nous-mêmes : il s'agit des caractérisations élémentaires et de la sorption de vapeur d'eau. D'autres essais ont été confiés à des laboratoires spécialisés, il s'agit de la porosimétrie par pénétration de mercure, et des essais de sorption-désorption d'azote. Dans ce cas, nous nous sommes en règle générale contentés de l'interprétation donnée par les spécialistes, sans chercher à la modifier.

L'objectif général du chapitre est de comparer entre eux les résultats donnés par ces différents moyens d'investigation, dans le but de parvenir à une conception vraisemblable de la structure poreuse du matériau et du comportement d'un fluide en son sein dans les conditions de l'équilibre. Nous avons en vue plus particulièrement le comportement de l'eau, qui fera l'objet de la suite du travail.

1. CARACTERISATIONS ELEMENTAIRES

1.1. Le mortier normal

Le matériau qui fait l'objet de notre étude est un mortier conforme à la norme NF P 15-403, contenant à sec 75 % de sable normal et 25 % de liant. Le rapport "E/C" de la masse d'eau utilisée au gâchage à la masse de liant sec est de 0,5. La procédure de fabrication d'éprouvettes, comportant le malaxage et le compactage en moule du mélange sont également

normalisés. Les éprouvettes dont nous avons tiré les échantillons utilisés dans les divers essais ont été fabriquées conformément à cette norme, en utilisant le matériel qu'elle préconise.

Le liant que nous avons utilisé est un Portland CPJ 45. La composition chimique des liants n'est pas parfaitement définie et peut varier d'un sac à l'autre. Les composants essentiels sont divers silicates de chaux [53]. En proportion moindre on trouve des aluminates de chaux, de la magnésie, et de la chaux libre. Lors du gâchage et de la prise, ces composés donnent naissance à de la chaux éteinte Ca(OH)_2 et à divers hydrates mixtes de chaux, de silice et d'alumine.

La prise est un phénomène complexe et lent [53]. Elle n'est pas terminée avec le durcissement du mélange, atteint en quelques heures. Des réactions d'hydratation plus lentes se poursuivent ensuite et l'on admet en général qu'il faut 28 jours pour que le mortier atteigne une relative stabilité chimique. Nous avons bien entendu respecté au moins ce délais minimum pour tous nos échantillons. Pendant ce délai, et au delà, en dehors des périodes d'essai, les échantillons ont été conservés dans l'eau, comme il est d'usage.

On admet généralement que l'hydratation du liant Portland entraîne une prise de poids de 22 %, [53], de sorte qu'on peut estimer que le mortier normal se compose, en masse, de 29 % de pâte de ciment hydratée, et de 71 % de sable.

1.2. La notion d'état sec

La définition de l'état sec est un point délicat. Il s'agit en fait de distinguer au sein du matériau l'eau évaporable, liée au solide par un processus physique, et l'eau entrant dans la composition des hydrates. Il est quelque peu arbitraire d'établir une limite rigide entre ces deux types d'eau, dans la mesure où certaines des réactions d'hydratation mettent en jeu des énergies de liaison relativement faibles, faisant de l'hydratation un phénomène réversible à température élevée.

Dans l'optique de l'adsorption exposée au chapitre précédent, la bonne définition de l'état sec serait l'état d'équilibre atteint par le matériau environné d'une atmosphère d'humidité relative nulle. Le séchage par le vide, où à défaut, en présence d'un dessiccateur comme du gel de silice, à basse température est de ce point de vue le procédé le plus sûr. Ce type de séchage est long, car il met en jeu la diffusion de l'eau à travers le matériau. Le temps d'équilibrage est d'autant plus grand que l'échantillon est plus massif. On cherche donc à accélérer l'évaporation et la diffusion de la vapeur d'eau en élevant la température. Mais alors se pose le problème de la température que l'on peut atteindre sans rendre réversibles les réactions d'hydratation et commencer à modifier la composition chimique de la pâte de ciment.

Pour tous nos essais, nous avons pris comme référence et appelé *état sec*, l'état du matériau mis en présence de gel de silice bleu à 80°C durant un temps suffisant pour stabiliser son poids. La température adoptée rend improbable la deshydratation de la pâte, mais en revanche, cette méthode présente l'inconvénient suivant : on ne peut affirmer que l'humidité relative de l'atmosphère soit rigoureusement nulle : sa valeur exacte dépend en fait de l'humidité relative pour laquelle l'indicateur coloré contenu dans le gel de silice vire au rose.

1.3. Altérations chimiques

Un premier type d'altération est la dissolution de certains constituants de la pâte de ciment [54], mais elle reste limitée si aucun corps chimique étranger n'intervient pour solubiliser les constituants de la pâte. La chaux et les autres hydrates qui la composent sont en effet très peu solubles. La conservation des échantillons dans l'eau est recommandée et ne présente pas de risques majeurs, à condition de prendre certaines précautions. Nous avons employé de l'eau ordinaire, non distillée, que nous avons évité de renouveler. On limite ainsi la masse de composé dissoute dans le bain, et une fois que celui-ci s'est saturé, la dissolution cesse.

Mais la principale altération que peut subir le liant hydraulique est la *carbonatation*, [44, 54] en présence de l'anhydride carbonique atmosphérique. Il s'agit de la neutralisation de la chaux en carbonate de calcium. Outre qu'il s'agit d'une modification de la composition chimique de la pâte, le carbonate de calcium est sensiblement plus soluble que la chaux et les hydrates, et en présence d'eau renouvelée, le ciment perd progressivement de la matière solide et sa porosité augmente.

En fait tous les bâtiments exposés à l'atmosphère subissent la carbonatation. Mais c'est un phénomène qui progresse à partir de la surface exposée à des vitesses assez faibles dans les conditions ordinaires pour n'affecter qu'une très faible épaisseur au bout de quelques années.

La vitesse de progression de la carbonatation augmente sensiblement avec la température. D'autre part, elle dépend fortement de l'humidité relative de l'atmosphère ambiante où séjourne le ciment [44] : elle est maximum pour une humidité relative de l'ordre de 0,5 et pratiquement nulle aussi bien pour une atmosphère saturée d'humidité que pour une atmosphère totalement sèche.

Nous avons donc été conduits à éviter la carbonatation des échantillons d'essais, afin de travailler sur un matériau aussi bien défini que possible. La conservation dans l'eau des échantillons en dehors des périodes d'essai réalise une des conditions pour que la vitesse de carbonatation soit très faible. La phase délicate est le séchage, au cours duquel l'élévation de température accélère la carbonatation. Le séchage a été réalisé en deux temps. Dans une première phase, les échantillons sont placés en présence de gel de silice dans des récipients fermés, de sorte que la quantité d'anhydride carbonique qu'ils sont susceptibles de fixer est négligeable. Le gel de silice doit être renouvelé périodiquement. Lorsque les échantillons approchent de leur état sec, les récipients sont ouverts afin de parachever le séchage. L'humidité relative très faible régnant durant cette fin de séchage assure une vitesse de carbonatation très réduite.

On a procédé à des vérifications concernant le degré de carbonatation des échantillons. Le premier test consiste à comparer les poids secs obtenus après plusieurs cycles de séchage-saturation. Lorsque toutes les précautions de séchage sont prises, les variations de ce poids sec sont non significatives. Pour certains échantillons, à titre de comparaison, le séchage a été réalisé à l'air libre. L'augmentation de leur poids sec est un indice

du degré de carbonatation, si on la compare à l'augmentation de poids que produisait une carbonatation totale. Celle-ci peut être évaluée, à partir de la teneur en hydrates calciques de la pâte de ciment à 7 % dans le mortier. Les augmentations de poids observés sur les échantillons non protégés dépassent rarement 1 %.

Un second test consiste à casser un échantillon et à appliquer sur sa section de la phénolphthaleïne. On voit ainsi apparaître en rose les zones basiques non carbonatées et incolores les zones neutres en acides. L'épaisseur carbonatée observée après plusieurs cycles de séchage-humidification ne dépasse généralement pas 1 mm.

Nous conclurons de cet ensemble de remarques, que les échantillons utilisés dans les divers essais ont été peu affectés par la carbonatation, et forment un ensemble assez homogène représentatif d'un mortier normal non carbonaté.

1.4. Masse volumique sèche, Porosité

Les échantillons qui ont servi à cette détermination ont été également utilisés pour les essais de sorption d'eau. Ils sont tirés d'éprouvettes de dimensions approximatives, en cm, 8 x 6 x 25 fabriquées dans les conditions normalisées. Ces éprouvettes ont été sciées de façon à en tirer une trentaine de parallélépipèdes de dimensions 5 x 3 x 0,7 (cm), de forme suffisamment régulière pour qu'on puisse déterminer leur volume avec une excellente précision par mesure des dimensions au pied à coulisse. Le poids sec défini en 1.2 donne accès à la masse volumique sèche. Sur 26 échantillons une masse volumique sèche moyenne de 2,074 g/cm³ a été observée, avec un écart-type de 0,01 g/cm³ (soit un coefficient de variation de 0,5%).

L'étude de la *porosité* du matériau a été réalisée au moyen de trois essais de saturation.

Les 26 échantillons précédents ont été immergés dans l'eau à température ambiante jusqu'à stabilisation apparente de leur poids, ce qui demande un séjour de l'ordre de 1 mois dans l'eau. En adoptant pour masse volumique de l'eau $\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$, la teneur en eau volumique à saturation,

qui peut être assimilée à la porosité volumique, est égale à $0,167 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ en moyenne, avec un écart-type de 0,002 (soit un coefficient de variation de 1,2 %).

L'immersion d'un échantillon est un procédé de mesure qui peut conduire à des valeurs erronées de la porosité. En effet, durant le processus d'imbibition, de l'air peut se trouver occlus au sein du réseau poreux, et ne s'en échapper que par dissolution et diffusion dans l'eau. Cette phase finale de la saturation n'est possible que lorsque la quantité d'air occlus est faible en regard du volume d'eau présent dans le matériau à la fin de l'imbibition. C'est pourquoi la procédure correcte, que nous n'avons pas pratiquée, consiste à soumettre l'échantillon au vide avant de l'immerger. En ce qui concerne le mortier, la bonne concordance entre la porosité évaluée par immersion et celle qui résulte de l'injection de mercure (voir ci-dessous) donne à penser que la quantité d'air restée occluse est négligeable. L'occlusion d'air peut toutefois expliquer pourquoi la stabilisation du poids des échantillons exige une durée d'immersion importante.

Parmi ces échantillons 18 ont été immergés dans de l'eau distillée à 55°C durant 5 jours. Cet essai n'a été pratiqué qu'en tout dernier lieu, en raison des risques de dissolution présentés par ce traitement. La masse volumique sèche ne semble pas avoir été affectée, puisqu'elle est en moyenne de $2,078 \text{ g}/\text{cm}^3$. Mais la teneur en eau à saturation est légèrement supérieure à celle obtenue précédemment : $0,171 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ en moyenne, avec un écart-type de 0,009 (soit 5 %) sensiblement plus fort.

Enfin, un échantillon concassé en grains de l'ordre de 1 mm a séjourné une dizaine de jours dans du tétrachlorure de carbone. La porosité calculée à l'aide de cet essai est de $0,171 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Un renseignement complémentaire est apporté par l'examen à l'oeil nu de la surface tranchée des échantillons. On y distingue nettement des cavités provenant de bulles d'air piégé au cours de la fabrication des éprouvettes, d'un diamètre allant de 0,5 à 2,5 mm. On a pu estimer, en comptant ces cavités sur plusieurs sections, qu'elles occupent environ 3 % de la surface, ce qui représente une porosité de $0,03 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Ce chiffre n'est pas négligeable par rapport à la porosité mesurée par saturation, mais il est difficile de dire si la porosité due aux bulles doit être incluse dans la précédente, ou si elle s'y ajoute. On peut en effet douter que, lors de l'immersion, l'air contenu dans ces bulles parvienne à s'échapper. S'il

en est ainsi, c'est probablement par dissolution dans l'eau, ce qui pourrait expliquer pourquoi la stabilisation du poids des échantillons est si longue.

Dans ce doute, nous avons par la suite adopté une valeur de la porosité de $0,17 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, considérant que même si la porosité due aux bulles doit s'y ajouter, elle ne joue probablement aucun rôle dans les phénomènes de sorption et de transfert étudiés ultérieurement.

2. LA POROSIMETRIE PAR INJECTION DE MERCURE

2.1. Principe et difficultés d'interprétation

La méthode exploite le fait que le mercure est un liquide non mouillant vis à vis de tous les solides, c'est à dire qu'il présente un angle de contact obtus φ avec la paroi solide. Il forme dans les pores du

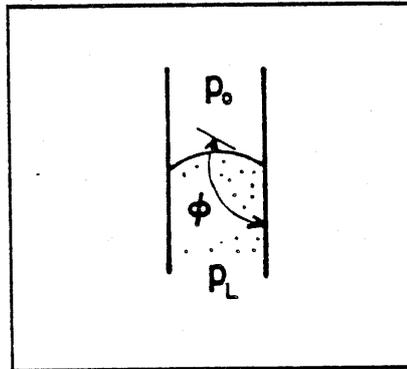


Figure I.1 : CAPILLARITE DU MERCURE

matériau des ménisques convexes, la haute pression ayant lieu du côté du mercure. Dans un cylindre de rayon r prend place un ménisque sphérique de rayon $r/\cos \varphi$ et la loi de Laplace s'écrit :

$$P_L - P_0 = - \frac{2\sigma \cos \varphi}{r} \quad (\cos \varphi < 0) \quad (\text{II.1})$$

Le matériau poreux étudié est tout d'abord dégazé, de sorte que $p_0 \approx 0$, puis placé dans une enceinte contenant le mercure, dans laquelle on fait régner une pression croissant par pas Δp_L . A chaque incrémentation de la pression, on mesure le volume de mercure qui pénètre dans les pores du matériau.

Au cours du pas de pression de p_L à $p_L + \Delta p_L$, une classe de pores supposés cylindriques, se remplit, dont le rayon est, selon (II.1)

$$r = - \frac{2\sigma \cos \varphi}{p_L} \quad (\text{II.2})$$

Le volume des pores de cette classe, Δv_2 , est directement mesuré par l'appareil. On peut donc en déduire la répartition des volumes poreux du matériau en fonction de leur rayon $\eta(r)$.

La surface des pores peut également être calculée. La classe de pores de rayon entre r et $r + \Delta r$ présente une surface :

$$\Delta S_r = \frac{2\Delta v_2}{r} \quad (\text{II.3})$$

Le cumul des valeurs calculées de ΔS_r conduit à la répartition des surfaces en fonction du rayon, $S(r)$.

Cette interprétation simple est malheureusement perturbée par la présence dans le matériau des configurations de pores particulières qui sont aussi à l'origine de l'hystérésis de sorption-désorption [16, 21, 22] : pores en bouteille d'encre, ou reliés au reste du réseau poreux par l'intermédiaire de pores plus fins. Un tel pore (fig. II.2) ne se remplit que pour une pression correspondant au rayon du pore par lequel il est accessible, qu'on appelle rayon d'entrée r_e . L'incrément de volume Δv_2 est donc attribué à tort au rayon r_e , et l'interprétation précédente conduit à surestimer systématiquement le volume des pores fins au détriment de celui des pores grossiers. Toutefois, lorsque la pression a atteint une valeur permettant de saturer tous les pores, la porosité totale η_0 est correctement évaluée.

En ce qui concerne l'évaluation de la surface des pores, la formule (II.3) montre qu'elle est surestimée du fait de la division par un rayon r_e inférieur au rayon réel r du pore. Comme le calcul se fait par cumul, la surface spécifique totale S_o sera quant à elle surestimée.

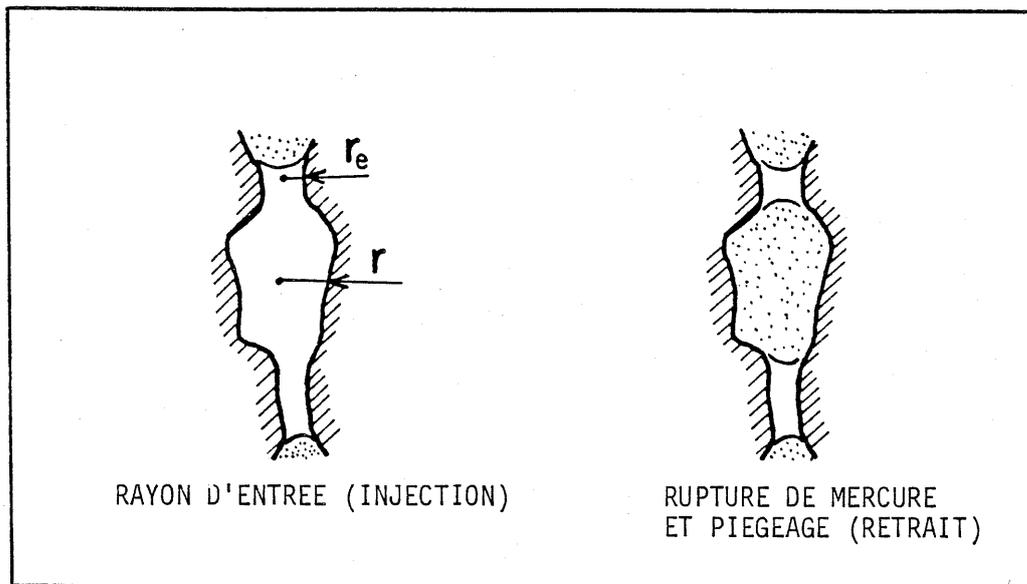


Figure II.2 : PHENOMENES AFFECTANT LES PORES EN BOUTEILLE D'ENCRE

Pour corriger ces distorsions, il faudrait être en mesure d'estimer le rapport entre le rayon d'accès à un pore et son rayon réel, sachant que ce rapport n'a aucune raison d'être le même pour tous les pores

à l'intérieur d'une même classe, et encore moins pour des pores de dimensions différentes. Si l'on ajoute à cela le caractère grossier de l'hypothèse des pores cylindriques, on voit que la tentative de corriger les données de la porosimétrie au mercure nécessite des hypothèses difficilement vérifiables ([16], page 97). Des recherches récentes [22, 33, 34, 35] tendent à élaborer des modèles fiables de configuration des pores, mais à l'heure actuelle la solution généralement adoptée est de prendre tels quels les résultats donnés par l'interprétation ci-dessus, sachant qualitativement dans quel sens ils risquent d'être distordus.

Lorsque la pression a atteint le maximum permis par l'appareillage, on procède à la diminution pas à pas de la pression. On établit ainsi une courbe du volume de mercure libéré par les pores qui présente une hystérésis plus ou moins importante par rapport à la précédente. Le retrait du mercure peut s'accompagner dans les pores en bouteille d'encre d'un phénomène supplémentaire, le piégeage du mercure. Lorsque la pression atteint une valeur suffisamment basse pour que des ménisques se forment dans le col d'accès du pore, la continuité du liquide se rompt, et un îlot reste enfermé dans le pore sans espoir d'en sortir. A l'issue du retrait, le matériau ne laisse échapper qu'une partie du mercure injecté. On ne cherche donc pas, en général, à exploiter quantitativement la courbe de retrait, on peut toutefois en tirer des indications qualitatives.

2.2. Etude d'un échantillon de mortier

L'échantillon de 1,1 g a été préparé par concassage en particules de l'ordre de 1 mm de diamètre. L'appareil utilisé est "Micromeritics auto-pore 9200 V2.02." qui permet d'atteindre une pression d'environ 5000 bars. Les caractéristiques du mercure adoptées par l'opérateur sont

$\sigma = 484$ dyne/cm et $\varphi = 130^\circ$. La gamme des pores explorés est comprise entre $1,55 \cdot 10^{-9}$ m (15,5 Å) et $1,26 \cdot 10^{-4}$ m (126 μ m), compte tenu des pressions initiale et finale d'injection.

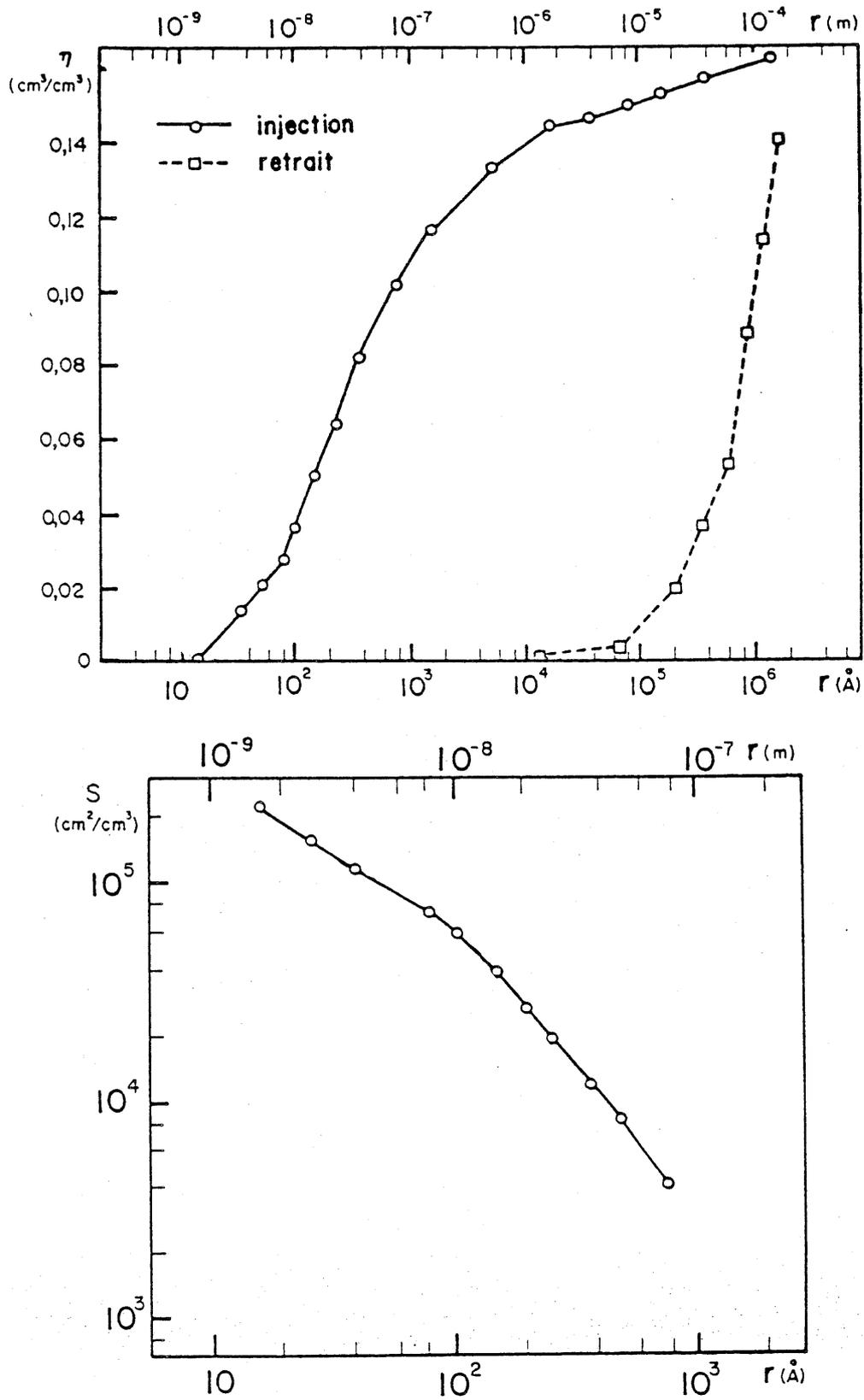


Figure II.3 : REPARTITION DES VOLUMES ET SURFACES POREUSES
D'APRES LA POROSIMETRIE AU MERCURE

Le volume de mercure absorbé en fin d'injection est de $0,0785 \text{ cm}^3/\text{g}$, ce qui donne, si l'on conserve la valeur $\rho_s = 2,07 \text{ g/cm}^3$ pour la masse volumique sèche, une porosité $\eta_0 = 0,162 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Cette valeur concorde de façon satisfaisante avec nos évaluations précédentes (0,17) si l'on tient compte qu'elle exclut les pores de rayon supérieur à $126 \mu\text{m}$.

Sur la figure (II.3) est représentée, en fonction du rayon r , la porosité volumique $\eta(r)$ des pores de rayon inférieur à r , telle qu'elle est déduite des mesures dans la phase d'injection. Les volumes poreux sont, selon cette courbe, répartis assez régulièrement sur toute la gamme des rayons, avec une nette concentration entre 100 et 400 \AA . Ce pic de porosité autour du rayon de 200 \AA est observé par plusieurs auteurs [40, 42] sur divers matériaux à base de ciment, tels que bétons, mortier, béton cellulaire. Cette dimension de pores paraît donc caractéristique de la structure de la pâte de ciment. La surface spécifique des pores de rayon supérieur à r est représentée en fonction de r sur la figure (II.3). La surface spécifique totale est de $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$, soit avec $\rho_s = 2,07 \text{ g/cm}^3$ $S_0 = 2,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. 90 % de cette surface est portée par les pores de rayon inférieur à 200 \AA .

La courbe des volumes rejetés lors du retrait du mercure est également représentée sur la figure II.3. En fin de retrait, 80 % du mercure injecté est restitué, ce qui indique un piégeage assez peu important. En revanche, le retrait du mercure ne commence de façon significative que pour une pression correspondant à la formation de ménisques dans les pores de rayon $5 \mu\text{m}$ (50.000 \AA), ce qui tendrait à indiquer que le volume des pores plus fins est négligeable, cependant, que la courbe d'injection conduit à leur attribuer 90 % du volume poreux. Retenir cette interprétation de la courbe de retrait reviendrait à attribuer au phénomène de rayon d'entrée un rôle considérable, ce que contredit la faiblesse du piégeage en fin de retrait. De plus, on verra au paragraphe suivant qu'une méthode indépendante mise en oeuvre pour l'évaluation du volume poreux confirme que les pores de rayon inférieur à 500 \AA ont un volume significatif. Nous avançons l'explication suivante, sans prétendre en tirer de conclusion. Lorsque la pression p_L maximale a été atteinte dans le mercure, la majorité des pores est saturée, le mercure liquide est en contact avec les parois solides. Durant

le retrait, lorsque la pression atteint la valeur $p_L = -2\sigma \cos \varphi / r$, le pore de rayon r est susceptible de se vider par formation d'un ménisque. Mais ce n'est après tout qu'une éventualité. En effet, le maintien du liquide dans ce pore à toute pression positive, en l'absence de ménisque et moyennant un bon contact avec la paroi semble à priori possible. Le choix entre ces deux éventualités paraît donc soumis au hasard ou plus exactement à l'intervention de phénomènes de catalyse à l'échelle microscopique capables d'amorcer la formation d'une première bulle de vapeur de mercure, qui donne naissance au ménisque. Ainsi pourrait-on expliquer l'anomalie présentée par la courbe de retrait, mais il est alors clair qu'aucune indication ne peut en être tirée.

Nous concluerons de cet ensemble de remarques que la répartition des volumes poreux donnée par l'injection de mercure peut, en raison du phénomène de col d'entrée, surestimer le volume des pores les plus fins au détriment de celui des plus grossiers, sans qu'il soit possible d'évaluer dans quelles proportions. La porosité globale est correctement évaluée. La surface spécifique totale, de l'ordre de $2,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, peut être surestimée, sans qu'on puisse évaluer de combien.

La courbe de répartition des volumes de pores se caractérise par un spectaculaire étalement. Dans le mortier, sont représentés, dans des proportions volumiques comparables, les *mésopores* ($10 \text{ \AA} < r < 250 \text{ \AA}$) et les *macropores* ($r > 250 \text{ \AA}$), selon la classification courante [3, 21]. Les *micropores* ($r < 10 \text{ \AA}$) ne sont pas détectables au moyen de la porosimétrie au mercure. Mais si l'on considère que mésopores et macropores présentent à eux seuls une porosité très proche de la porosité totale, on admettra que les micropores ont un volume négligeable.

On peut amorcer ici une discussion qui prendra toute son importance aux chapitres IV et V, à propos de la prévision des phénomènes de transfert. Il s'agit de savoir si les pores de plus grandes dimensions, pour fixer les idées, les macropores, sont fortement connectés entre eux, ou si au contraire, ils se présentent sous forme de cavités isolées dans un réseau de pores nettement plus fins contenus dans la pâte de ciment. Les résultats obtenus par injection de mercure permettent de pencher en faveur de la première hypothèse. Il est clair en effet que dans le cas contraire, la porosité due aux pores de grandes dimensions ne pourrait être enregistrée qu'au titre des rayons de pores les plus fins qui en commandent l'accès. On observe au contraire

une porosité importante dans le domaine des macropores, signe que ceux-ci sont accessibles de l'extérieur par des chemins relativement continus, jusqu'au coeur des grains de l'échantillon. Un autre argument contredit l'hypothèse des macropores isolés : cette configuration entraînerait vraisemblablement un piégeage important lors du retrait, qui n'est pas observé. Deux réserves doivent toutefois tempérer ces conclusions. En premier lieu, la dimension des grains utilisés pour la porosimétrie au mercure (≈ 1 mm) tout en étant largement suffisante vis à vis des dimensions de la grande majorité des pores explorés (rayon inférieur à 10^{-2} mm), n'est pas comparable aux dimensions des éprouvettes massives utilisées pour l'étude des transferts (plusieurs cm), et le degré d'interconnection peut être affecté par cette différence d'échelle. En second lieu le concassage pratiqué pour préparer l'échantillon destiné à la porosimétrie au mercure a pu créer au sein des grains un réseau de micro-failles qui facilite artificiellement l'accès à toutes les catégories de pores.

Ces remarques sont à rapprocher de microphotographies publiées par différents auteurs [46, 50] qui montrent clairement au sein de la pâte de ciment ou du mortier des failles pouvant former un réseau plus ou moins interconnecté entre des pores de très grandes dimensions, ou le long des grains de sable dans le cas du mortier. Toutefois, ces failles ont une dimension de l'ordre de 10^{-2} mm (10^{-5} m) et se rangent dans la classe très minoritaire des plus gros pores du mortier.

3. LA SORPTION D'AZOTE

3.1. Description et résultats

Des essais de sorption d'azote ont été réalisés sur des échantillons du mortier étudié par le Laboratoire d'Adsorption et de Réaction de Gaz sur Solides (ENSEEG, INP Grenoble). Nous ne décrivons donc pas l'appareillage ni la procédure expérimentale, et nous nous contenterons, vis à vis des informations données par les opérateurs, de faire un choix guidé par les éléments acquis par ailleurs.

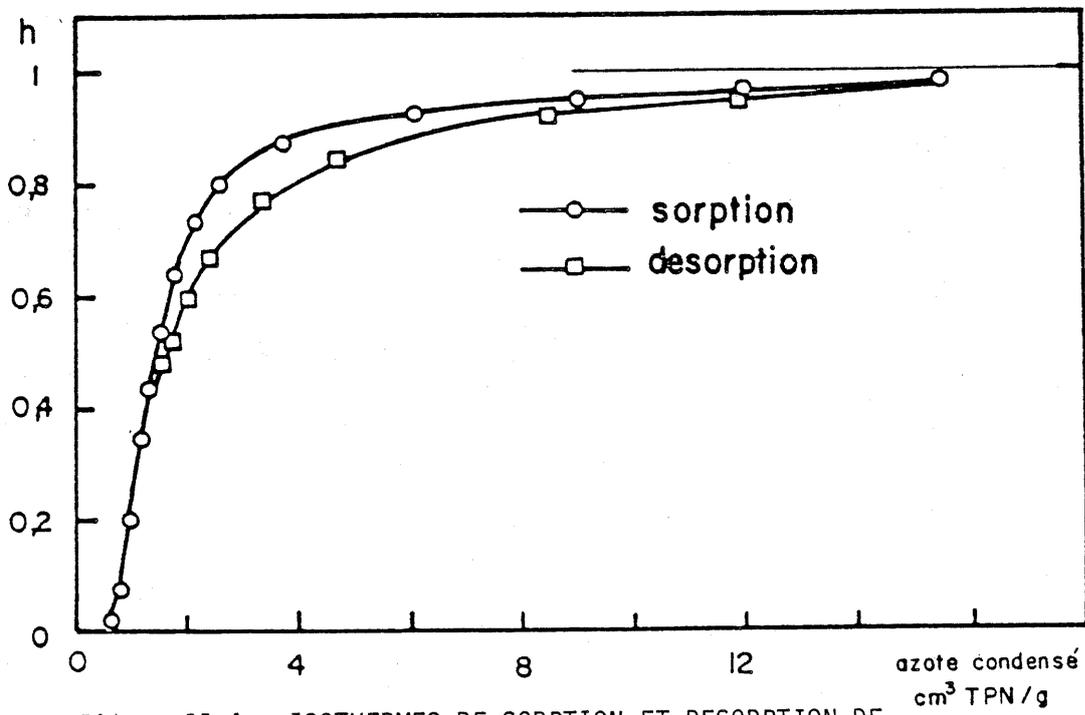


Figure II.4 : ISOTHERMES DE SORPTION ET DESORPTION DE L'AZOTE A 77 °K

Deux échantillons de 10 g de mortier concassé, préparés dans les mêmes conditions que ceux ayant servi à l'injection de mercure, ont été utilisés. L'expérience consiste, après dégazage de l'échantillon, à procéder à l'adsorption d'azote à 77°K. Pour l'un des échantillons, la pression de vapeur relative a été portée, en 13 pas, jusqu'à 0,98 puis diminuée en 10 pas jusqu'à 0,43. La fig. II.4 représente ce cycle de sorption-désorption. Le second échantillon a été soumis à titre de vérification à 8 pas de pression relative jusqu'à $h = 0,75$.

L'exploitation de la partie de l'isotherme d'adsorption limité aux faibles valeurs de h conduit par l'utilisation de la formule du BET (I.19) à une évaluation de la teneur monomoléculaire en azote, et accessoirement de la constante C (formule I.20). Postulant un encombrement de la molécule d'azote adsorbé de $16,2 \text{ \AA}^2$, on en déduit une évaluation de la surface spécifique dite *surface BET*. Les deux échantillons donnent les valeurs de 3,2 et 3,4 m^2/g ou avec $\rho_s = 2,07 \text{ g/cm}^3$, $6,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, en moyenne.

L'isotherme de désorption, complété par la partie de l'isotherme de sorption non affecté par l'hystérésis est exploité selon le modèle BJH avec l'hypothèse de WHEELER selon laquelle l'épaisseur adsorbée est indépendante du rayon des pores [32]. Une forme du type (I.29) est adoptée, et la procédure décrite au chapitre I, 3.4 est mise en oeuvre. L'un des problèmes est la valeur à attribuer à la surface poreuse, non couverte par capillarité à la plus haute valeur de h . En la supposant nulle, on obtient en fin de calcul une surface spécifique totale de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ (ou $1,2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$). L'autre solution consiste à choisir la valeur initiale de la surface de façon à annuler l'accroissement du volume poreux pour le dernier pas de calcul. Dans cette hypothèse, la surface "initiale" a été prise égale à $3,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (ou $6,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$) et la surface spécifique totale obtenue est de $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (ou $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$).

La figure II.5 montre les répartitions de porosité et de surface des pores en fonction du rayon, telles qu'elles résultent de cette seconde méthode de calcul.

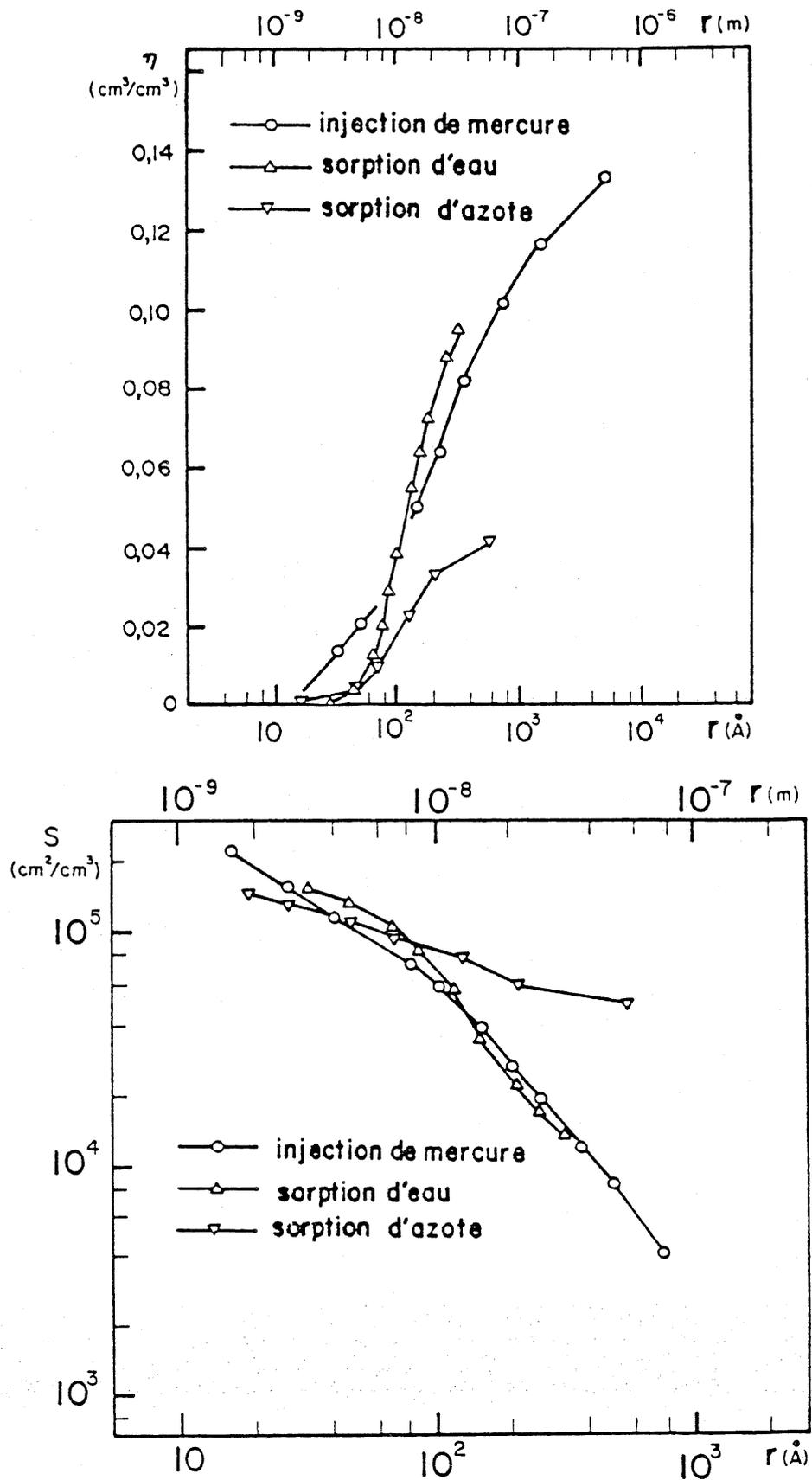


Figure II.5 : REPARTITION DES VOLUMES ET SURFACES POREUSES SELON TROIS METHODES

3.2. Discussion

Telles sont les données livrées par les opérateurs (accompagnées de précieuses indications orales dont nous les remercions) par rapport auxquelles nous devons nous déterminer. On constate en premier lieu que toutes les évaluations de la surface spécifique issues de la sorption d'azote sont inférieures à celle fournie par la porosimétrie au mercure ($2,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$), la surface issue du BJH étant toutefois du même ordre de grandeur. Ceci confirme, comme nous l'avons annoncé au paragraphe 2, que l'injection de mercure conduit probablement à surestimer la surface spécifique. Quant au choix entre les deux méthodes du calcul BJH, il est de faible conséquence puisque toutes deux donnent des évaluations comparables de la surface totale. Le choix d'une surface "initiale" des pores de rayon supérieur à 570 \AA égale à $6,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ paraît excessif en regard des données de la porosimétrie au mercure (fig. II.3).

Les évaluations de la surface spécifique par les méthodes BET et BJH diffèrent d'un facteur de l'ordre de 2. Les spécialistes de l'adsorption s'accordent pour considérer la surface BET comme la plus représentative de la "surface réelle", notamment parce que l'interprétation BET ne nécessite aucune hypothèse concernant la forme des pores. Nous noterons quant à nous que tout dépend de l'usage qu'on veut faire de la valeur de la surface spécifique. La surface évaluée par méthode BJH est sans doute celle d'un réseau fictif de pores cylindriques qui a le même comportement que le réseau réel vis à vis de la sorption, et en ce sens, ne reflète pas la surface de ce dernier. Dans toute la suite de ce travail, nos modèles sont fondés sur l'hypothèse simplificatrice des pores cylindriques. Dans ces conditions il nous a paru préférable d'adopter la surface BJH. Quant à l'alternative entre les valeurs de $1,2 \cdot 10^5$ et $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, notre choix a été déterminé par l'interprétation des isothermes de sorption de l'eau exposée par la suite, et s'est fixé sur la seconde de ces valeurs.

4. LA CONDENSATION D'EAU

4.1. Procédure expérimentale

Les échantillons utilisés pour ces essais, ont été décrits au paragraphe 1.4 de ce chapitre. Ils mesurent environ $5 \times 3 \times 0,7$ (cm) et ont

un poids sec moyen de 25g. Le séchage préalable a été réalisé comme indiqué aux paragraphes 1.2 et 1.3 à la température de 80°C en présence de gel de silice, et avec les précautions indiquées afin de limiter la carbonatation. Différentes humidités relatives variant entre 0,1 et 0,98 ont été obtenues au moyen de solutions salines saturées faisant l'objet de la norme NFx15-014. Dans le domaine des humidités relatives supérieures à 0,9, 5 solutions de chlorure de sodium à diverses concentrations ont permis de couvrir la gamme des potentiels allant de 10 à 100 bars. Les essais ont été conduits aux températures de 20, 35, 45 et 55°C, obtenues au moyen de coffrets régulés en température. Chaque échantillon est placé, en présence d'une quantité suffisante de solution, dans un récipient de volume volontairement réduit et à une distance d'environ 8mm de la surface de la solution, afin de favoriser le transfert de la vapeur d'eau. Des essais préliminaires ont permis d'évaluer à une quinzaine de jours le temps de séjour de l'échantillon permettant de stabiliser son poids. La pesée d'un échantillon en cours d'humidification risque de perturber l'expérience, du fait de la brève exposition à l'atmosphère et du retour à la température normale qu'elle nécessite, malgré les multiples précautions pratiques qui ont été prises lors des pesées. Afin de limiter ces perturbations, une pesée a été faite après un séjour d'environ 15 jours, puis une seconde après environ 25 jours. L'équilibre est estimé atteint si aucune différence significative n'est constatée entre ces deux mesures. Dans le cas contraire, qui ne s'est présenté qu'à la température de 20°C, le séjour est prolongé. Cette procédure présente toutefois l'inconvénient de nous priver d'une information précise concernant la cinétique de mise en équilibre.

Les pesées ont été faites avec une balance au cg, précision qui peut paraître par elle-même médiocre lorsqu'il s'agit de déterminer les teneurs en eau les plus faibles, de l'ordre de 0,005 g/g, soit pour des échantillons de 25g, une prise de poids de l'ordre de 10 cg. Cette précision est cependant suffisante en regard des dispersions d'échantillonnage observées.

Pour chaque température et chaque humidité relative, l'essai a été, sauf exceptions, réalisé deux fois avec des échantillons différents. On trouvera en annexe II des détails complémentaires concernant la procédure expérimentale.

4.2. Résultats expérimentaux

La fig. II.6 montre les points expérimentaux obtenus dans un graphique teneur en eau volumique θ - valeur absolue du potentiel $|\phi|$, portée en échelle logarithmique. La fig. II.7 adopte la présentation plus classique sous la forme de l'humidité relative h fonction de θ , et représente un lissage des données.

La dispersion des points expérimentaux dépasse à coup sûr les marges d'incertitude dues aux pesées et à la connaissance des potentiels imposés par les solutions, tout au moins en ce qui concerne les solutions saturées. Nous sommes donc conduit à attribuer la dispersion à l'échantillonnage et à caractériser les éprouvettes d'où ont été tirés les échantillons comme assez hétérogènes à l'échelle de la dimension caractéristique de ceux-ci (7 mm). Cette dispersion est plus grande dans le domaine des fortes teneurs en eau. On peut l'attribuer ici en partie au mauvais contrôle, au cours des essais, de la concentration des solutions non saturées qui permettent d'obtenir des potentiels de -10 à -100 bars. Mais il y a aussi sans doute en effet du à l'hétérogénéité de l'échantillonnage qui semble plus sensible dans ce domaine où domine l'eau capillaire.

Pour les potentiels de valeur absolue supérieure à 300 bars, la relation entre la teneur en eau et $\log |\phi|$ apparaît linéaire, à la dispersion des points près :

$$\log_{10} |\phi| = q(\tau) - s(\tau) \cdot \theta \quad (\text{II.4})$$

Les valeurs de la pente s et de l'ordonnée à l'origine q telles qu'on les a calculées par régression linéaire sont données dans le tableau ci-dessous. Le calcul a montré que les différences de pente selon la température sont statistiquement significatives, les différences d'ordonnées à l'origine ne l'étant pas.

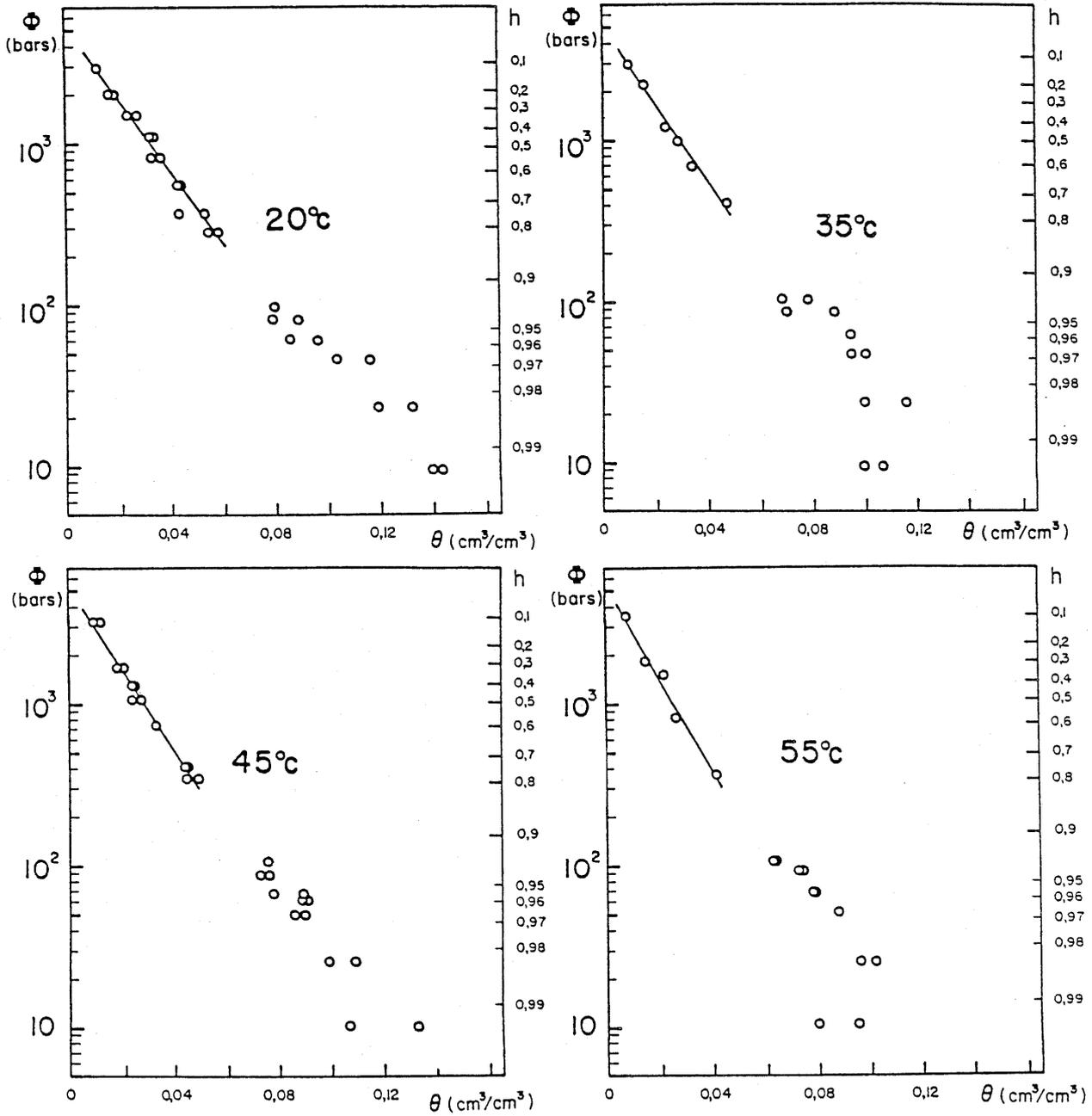


Figure II.6 : ISOTHERMES DE SORPTION D'EAU :
Points expérimentaux et régression linéaire aux
faibles teneurs en eau.

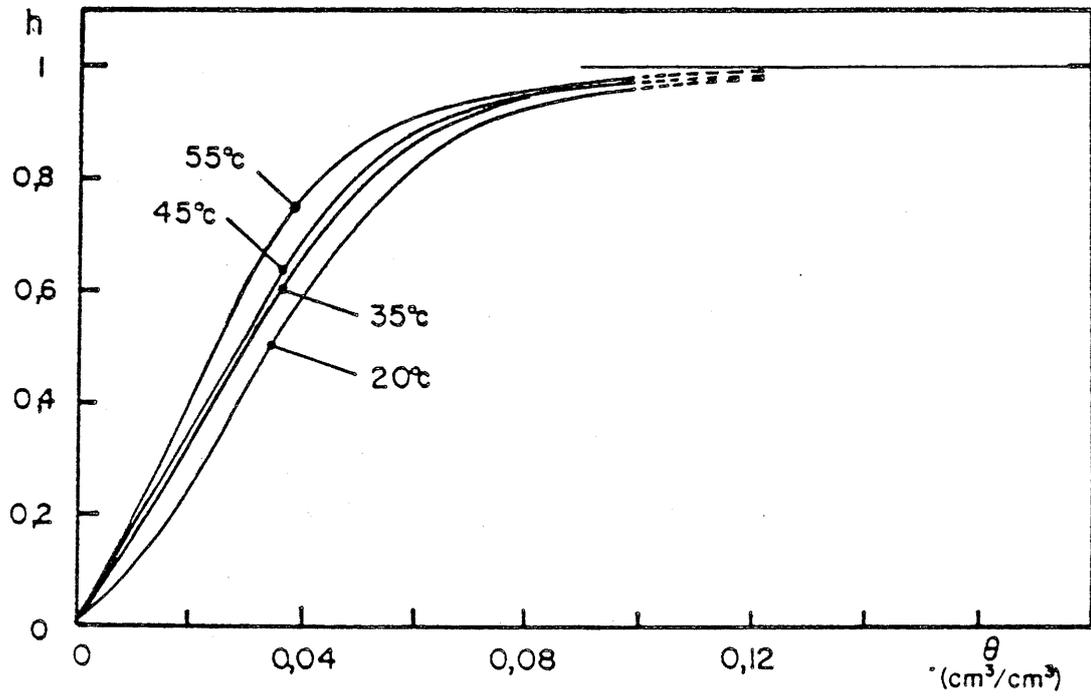


Figure II.7 : ISOTHERMES DE SORPTION DE L'EAU

température	55°	45°	35°	20°
Pente s	28,4	25,3	23,6	22,3
Ordonnée à l'origine q	3,73	3,71	3,69	3,73
Coefficient de corrélation	0,992	0,991	0,994	0,992

4.3. Interprétation dans le domaine des faibles teneurs en eau

Comme on l'a vu au chapitre I, les isothermes de sorption d'un matériau résultent à la fois des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire. Toutefois, il existe un domaine des faibles valeurs de h (ou des valeurs fortement négatives du potentiel) pour lequel seule l'adsorption a lieu, aucun pore du matériau n'étant assez fin pour contenir le ménisque capillaire résultant de la Loi de LAPLACE. Nous noterons h_c ou ϕ_c ce seuil de condensation capillaire. Une évaluation très grossière de ϕ_c , qui ne prend pas en compte l'influence de l'épaisseur adsorbée e_a , peut être faite en considérant le rayon des pores les plus fins du matériau, r_{\min} :

$$-\phi_c \approx \frac{\sigma}{2 r_{\min}}$$

Ce qui donne en adoptant, d'après les données issues de la porosimétrie au mercure et de la sorption d'azote (2.2, 3.1), une valeur de 15 à 20 Å pour r_{\min} , $\phi_c \approx -100$ bars. On peut raisonnablement supposer que dans le domaine de potentiels $|\phi| > 300$ bars, l'adsorption est le phénomène largement dominant. Notons que ce domaine coïncide avec la partie linéaire des isothermes dans la représentation de la fig. II.6, que nous avons décrite en 4.2.

Nous allons donc tenter d'appliquer aux résultats expérimentaux l'une des théories de l'adsorption.

Le domaine de validité de la théorie BET se limite aux valeurs inférieures à 0,3 de la pression relative. Nos données expérimentales comportant, pour chaque température, deux points seulement dans ce domaine, nous avons renoncé à leur appliquer cette interprétation.

La forme des isothermes d'adsorption donnée dans le domaine de potentiels $|\phi| > 300$ bars, par la formule (II.4) est à rapprocher de la formule (I.25) qui résulte de la théorie polaire de l'adsorption. Cette théorie est d'autant plus vraisemblable dans le cas étudié qu'il s'agit d'adsorption de molécules d'eau à fort moment dipolaire, sur une matrice solide comportant des composés basiques hydratés. Celle-ci contient de nombreux groupements hydroxyle OH qui possèdent eux mêmes un fort moment dipolaire susceptible de créer à la surface du solide des champs électriques importants.

Nous renvoyons à l'annexe III pour l'interprétation détaillée des données expérimentales selon la théorie polaire et notamment le lien entre le coefficient ℓ de la formule (I.25) et les grandeurs électriques caractéristiques de la molécule d'eau. Retenons seulement ici que nous n'avons pas cherché à déterminer une valeur théorique de ℓ . Il en résulte, comme on l'a indiqué au chapitre I en 2.3, que les données expérimentales ne permettent pas de déterminer la teneur en eau monomoléculaire θ_m ni la surface spécifique S_0 par la seule application de la théorie. Nous avons donc retenu la valeur de S_0 issue de l'analyse BJH de la sorption d'azote soit $S_0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

Le calcul de la teneur en eau monomoléculaire, atteinte lorsque la surface spécifique est couverte d'une couche moléculaire, nécessite la connaissance de l'encombrement surfacique d'une molécule d'eau. On trouve dans la littérature [12, 13, 14, 15] des évaluations de 10 à 11,5 Å² qui concernent la première monocouche, ce qui représente, dans l'hypothèse de molécules réparties aux noeuds d'un réseau en damier, une maille de côté 3,16 à 3,40 Å. Dans l'eau liquide à la masse volumique de 1g/cm³, la maille d'un réseau supposé cubique serait de 3,10 Å. Entre ces diverses évaluations de l'encombrement de la molécule d'eau, nous avons choisi cette dernière valeur, ce qui revient à supposer que la densité de molécules d'eau dans la couche adsorbée est identique à celle de l'eau liquide. Nous traiterons en effet principalement d'adsorption multimoléculaire, et les évaluations concernant l'adsorption monocouche ne nous paraissent pas à retenir dans ce cas.

Dans ces conditions, la teneur en eau monomoléculaire peut être évaluée à $\theta_m = 0,0048 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Dès lors, la formule (II.4) établie dans le domaine où l'on suppose que la teneur en eau θ résulte exclusivement de l'adsorption donne accès au nombre de couches moléculaires, et à l'épaisseur de la couche adsorbée, en fonction du potentiel :

$$n = \frac{\theta}{\theta_m} = \frac{1}{\theta_m} \cdot \frac{q(\tau) - \log_{10} |\phi|}{\Delta(\tau)} \quad (\text{II.5})$$

$$e_a = n \times 3,10 \text{ (\AA)} \quad (\text{II.6})$$

Les valeurs expérimentales définies en 4.2 de $q(T)$ et $s(T)$ aux quatre températures d'essai ont servi de base dans toute la suite, à l'évaluation de n et de e_a . La précision de l'ensemble des mesures et calculs ne nous a pas paru justifier qu'on prenne en compte les variations de la masse volumique de l'eau en fonction de la température, ni ses conséquences sur les valeurs de θ_m et de la maille de $3,10 \text{ \AA}$. Enfin, l'application de (II.5) et (II.6) a été étendue à tout le domaine des potentiels, y compris au delà du seuil de condensation capillaire, pour représenter l'eau adsorbée sur la surface des pores non remplis par capillarité. On trouvera à la figure II.8, à titre d'exemple, l'évaluation de n et e_a en fonction du potentiel, pour l'isotherme 45° .

4.4. Interprétation pour l'ensemble du domaine étudié

Au delà du seuil de condensation capillaire - qui reste à déterminer avec précision - nous proposons une interprétation des résultats expérimentaux inspirée du modèle BJH, mais qui s'en distingue par l'adoption pour l'estimation de l'épaisseur adsorbée e_a des formules (II.5) et (II.6) à la place de la formule de HALSEY.

Dans un premier temps, le modèle a été mis en oeuvre selon la procédure décrite au chapitre I, 3.4, pour déterminer à partir de l'isotherme expérimental une *répartition des surfaces et des volumes de pores*. C'est l'isotherme à la température de 45° , le mieux défini expérimentalement, qui a servi pour cette opération, avec le lissage des données défini sur la fig. II.8. La courbure d'interface pour l'application de la loi de LAPLACE a été calculée avec l'hypothèse d'un ménisque cylindrique, respectant en cela

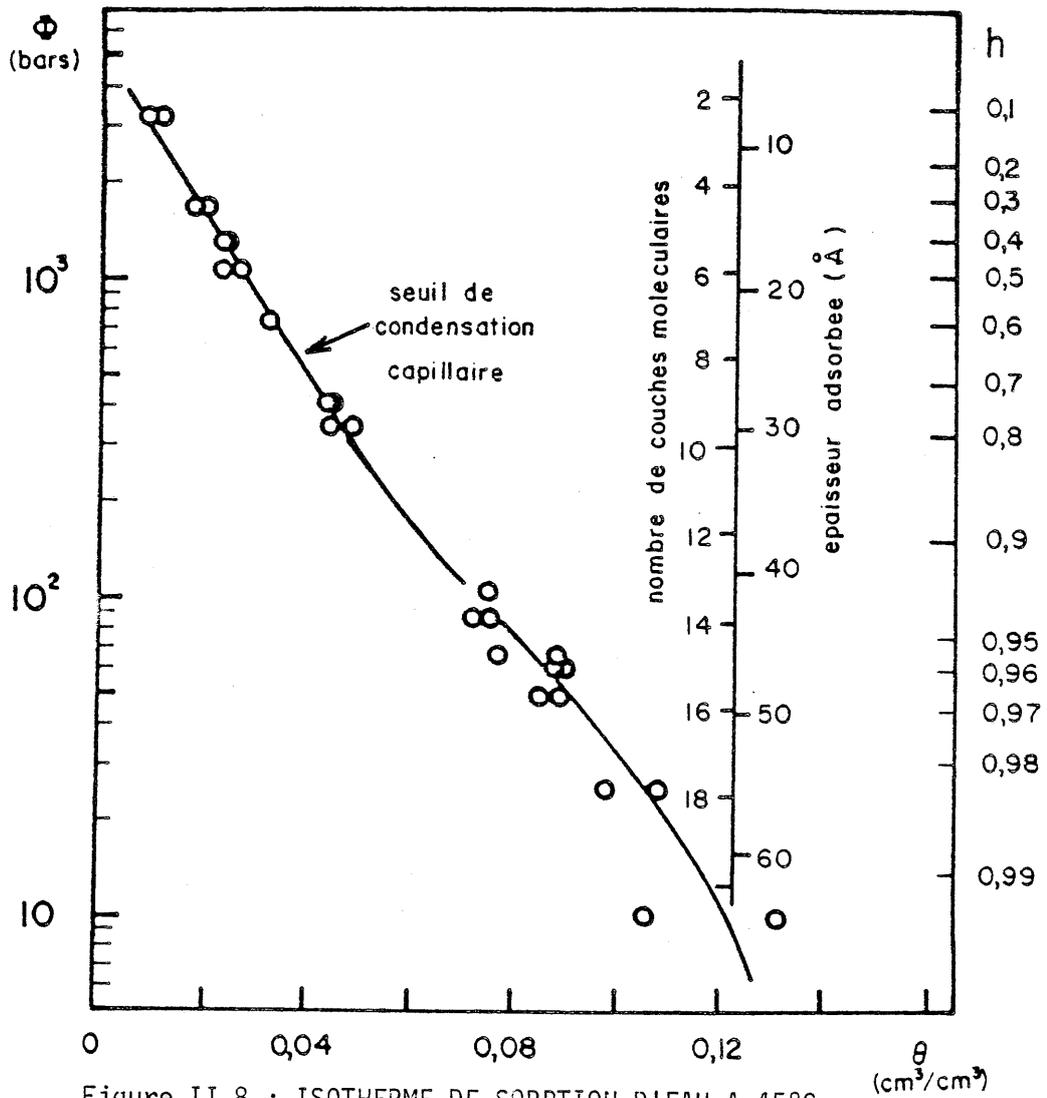


Figure II.8 : ISOTHERME DE SORPTION D'EAU A 45°C
 nombre de couches moléculaires et épaisseur
 adsorbée

l'usage des spécialistes de l'adsorption, comme il a été indiqué au chapitre I, 3.1, dans le cas de données établies en sorption et avec l'hypothèse de pores ouverts aux deux extrémités.

Concernant la surface poreuse, deux choix ont du être opérés. D'une part, celui de la valeur totale de la surface spécifique nécessaire à l'évaluation de l'épaisseur adsorbée par les formules (II.5) et (II.6) : il s'agissait de se déterminer entre les évaluations de $1,2 \cdot 10^5$ et $1,5 \cdot 10^5$ cm^2/cm^3 issues de la sorption d'azote. D'autre part, celui de la surface des pores non remplis par capillarité au point extrême choisi sur l'isotherme soit $\phi = -25$ bars. Diverses combinaisons ont été essayées, qui nous ont conduit à adopter, pour la surface "initiale" du calcul, la valeur de $1,4 \cdot 10^4$ cm^2/cm^3 , compatible avec les données issues de la porosimétrie au mercure. Concernant la surface spécifique totale, la valeur de $1,5 \cdot 10^5$ cm^2/cm^3 a été adoptée, les valeurs inférieures conduisant en effet à des aberrations de la procédure de calcul décrite au chapitre I, 3.1, à savoir l'obtention de valeur négatives du volume poreux en fin de calcul.

Sur la figure II.5 les répartitions du volume poreux $\eta(r)$ et de la surface poreuses $S(r)$ issues de ce calcul sont représentées, en regard des résultats antérieurs obtenus par porosimétrie au mercure et sorption d'azote. Ces répartitions intéressent les pores dont le rayon est inférieur à 310Å , le rayon de pores minimum obtenu étant de 30Å , c'est à dire environ le double des évaluations précédentes. La répartition de la porosité est relativement proche de celle obtenue d'après la porosimétrie au mercure, attribuant un volume moins important que celle-ci aux pores de rayon inférieur à 100Å , plus important aux pores de rayon supérieur, avec de plus une meilleure concordance que les valeurs issues de la sorption d'azote. Concernant la répartition des surfaces de pores, mis à part bien entendu la surface totale, on observe une bonne concordance avec les données de la porosimétrie au mercure.

Disposant maintenant de répartitions $\eta(r)$ et $S(r)$ dans le domaine des pores de rayon inférieur à 300Å , il est possible d'exploiter la formule I.27 pour calculer les isothermes de sorption aux températures d'essai autres que 45°C . C'est ce que nous avons fait, en calculant l'épaisseur adsorbée e_a au moyen des formules II.5 et II.6, les constantes s et q ayant, selon la température, la valeur résultant de l'expérience indiquée au paragraphe 4.2. Les résultats sont représentés, comparés aux données

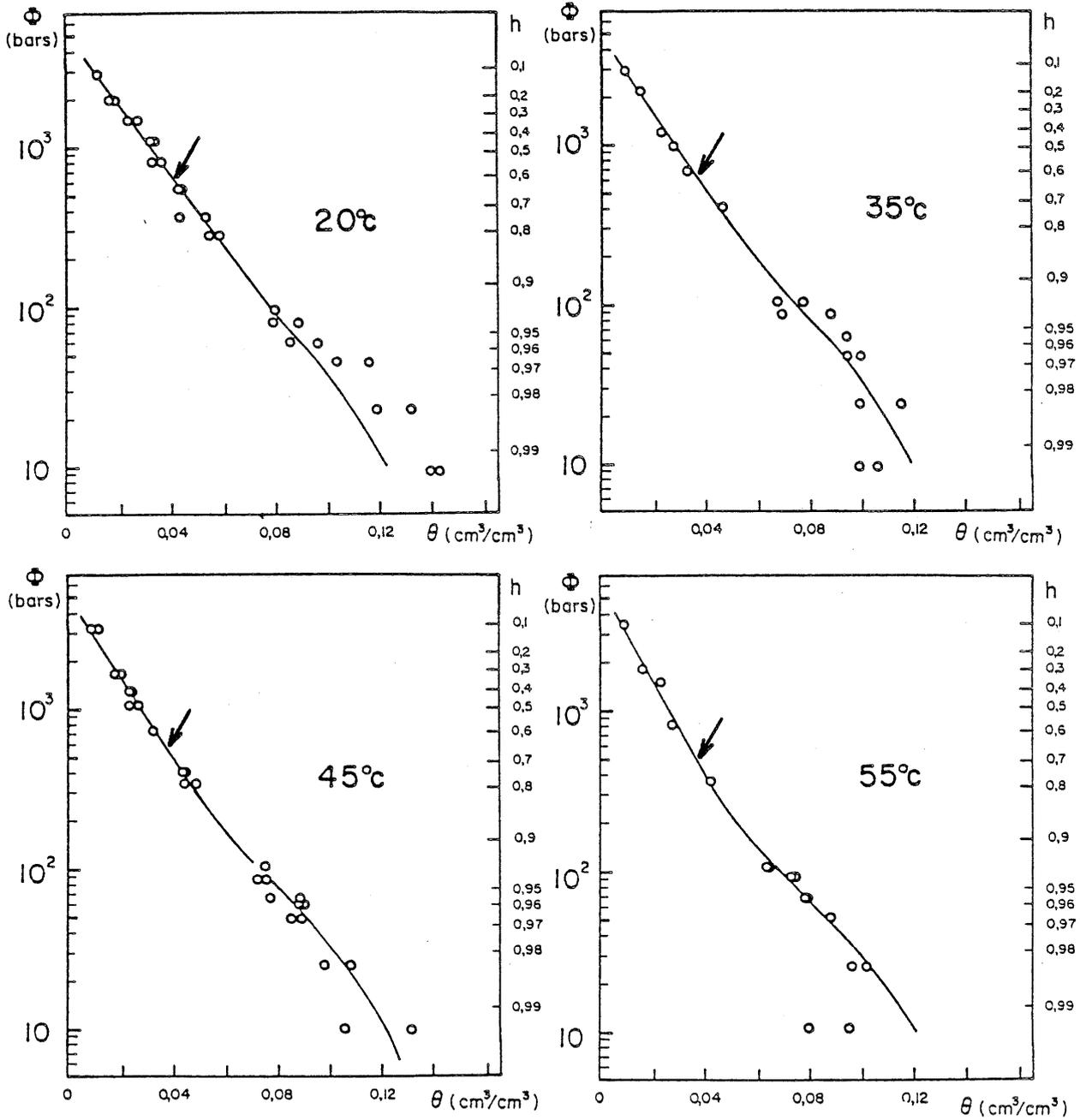


Figure II.9 : APPLICATION DU MODELE B.J.H. MODIFIE : Les flèches indiquent le seuil de condensation capillaire.

expérimentales sur la fig. II.9, sur laquelle on a indiqué aussi le seuil de condensation capillaire dans les pores les plus fins du matériau. Bien entendu, la bonne concordance dans le domaine où seule l'adsorption a lieu résulte du choix de valeurs de s et q ajustées sur les données expérimentales. La fidélité des isothermes calculés au delà du seuil de condensation capillaire est, en revanche, un test de la validité du modèle et de la répartition des volumes et surface poreux adoptée. Notons que ce critère nous a largement guidé dans les choix indiqués précédemment de la surface spécifique totale et de la "surface initiale". La reproduction des isothermes à différentes températures est globalement satisfaisante, avec deux réserves : d'une part, les points correspondant à $\phi = -10$ bars, pour lesquels une importante erreur entache sans doute les données expérimentales ; d'autre part, à la température de 20°C, la zone des potentiels $|\phi| < 40$ bars, sans que nous puissions expliquer cette divergence.

5. CONCLUSIONS

Nous avons exposé dans ce chapitre les résultats donnés par trois méthodes d'investigation permettant de donner une image des spectres volumique et surfacique des pores du matériau. Toutes trois ont en commun la représentation de ceux-ci par un réseau de pores cylindriques, c'est à dire que chacune donne du réseau réel une image équivalente vis à vis du phénomène physique mis en jeu, qui n'est pas le même pour les trois méthodes. Ces trois méthodes ont été mises en oeuvre de façon partiellement indépendante, puisque certaines données ont été empruntées aux deux autres méthodes pour l'interprétation de la condensation d'eau. Chacune des trois méthodes comporte ses propres sources d'erreurs et ses propres hypothèses de base, que nous avons signalées pour chacune d'elle.

Ceci étant rappelé, il n'est pas étonnant qu'elles aboutissent à des représentations du spectre poreux, résumé par la figure II.5, qui présentent entre elles quelques divergences dans le domaine des mésopores commun à ces trois méthodes d'investigation. Certaines de ces divergences confirment de plus ce qu'il était possible de prévoir a priori. D'une part, la porosimétrie au mercure tend à surestimer le volume des pores les plus fins au détriment de celui des plus grossiers : c'est ce qu'on observe du

moins dans le domaine des pores de rayon inférieur à 100 \AA . D'autre part, elle surestime globalement la surface spécifique. Toutefois, les trois méthodes d'investigation ne donnent pas du spectre poreux des images radicalement différentes.

Il n'y a pas lieu de poser la question : lequel de ces trois spectres représente le mieux le réseau réel ? En effet, chacun d'eux est une image, applicable à l'étude d'un phénomène donné. En revanche, il nous faut faire un choix en vue des développements ultérieurs et notamment de ceux du chapitre IV, qui sera consacré à l'étude des transferts d'eau dans ce matériau. Sans anticiper sur ces développements, nous pouvons dire que le choix qui s'impose est celui du spectre poreux issu de l'étude de la condensation d'eau, dans la mesure où nous avons montré, par l'étude de l'influence de la température, la cohérence interne du modèle adopté. Remarquons dès maintenant que si l'image du réseau poreux ainsi obtenue semble convenir à l'étude de la condensation à l'équilibre, nous ne pouvons en déduire qu'elle conviendra de même pour l'étude des autres phénomènes physiques mis en jeu lors des transferts. Enfin, l'interprétation proposée de la condensation d'eau conduit à un spectre limité aux pores de rayon inférieur à 300 \AA . Dans le domaine des macropores, nous ne disposons d'aucune autre indication que celles de la porosimétrie au mercure. Nous avons donc adopté dans la suite ces données, légèrement modifiées en ce qui concerne le spectre des volumes, de façon à assurer la continuité de la courbe $\eta(r)$ à la valeur $r = 300 \text{ \AA}$.

C H A P I T R E I I I

LES PROCESSUS FONDAMENTAUX

DE TRANSFERT ISOTHERME DANS

LES MILIEUX POREUX

Les chapitres précédents nous ont permis de mettre en évidence, dans le cas de l'équilibre, la présence simultanée de l'eau sous au moins deux phases : gazeuse et condensée. L'équilibre d'un échantillon de milieu poreux suppose l'uniformité spatiale de grandeurs telles que la température, la pression au sein de chaque phase où elle peut être définie, ou plus généralement le potentiel thermodynamique de chaque constituant. Ce potentiel peut inclure une part due à la pesanteur, que nous supposerons négligeable dans tout ce qui suit. Ce choix sera justifié par la suite.

Dès lors que ces conditions ne sont pas remplies, les flux de molécules, au sein de chaque phase et entre les phases cessent de s'équilibrer, donnant lieu en moyenne à des flux des différents constituants. On entre alors dans le domaine du *transfert de masse*. Nous n'examinerons ici que le cas du *transfert isotherme*, pour lequel la source des flux de masse se limite à la non uniformité de grandeurs telles que la pression ou le potentiel thermodynamique d'un constituant, à l'exclusion de tout gradient de température.

L'étude des processus de transfert consiste, de la façon la plus générale, à établir les relations entre les flux (limités aux flux de masse, dans le cas présent) et le gradient de potentiel qui les engendre. Cette étude, dans les milieux poreux, se trouve compliquée par deux facteurs. D'une part, l'existence des constituants, et notamment de l'eau qui nous intéressera ici, sous au moins deux phases. D'autre part, les limites géométriques complexes dans lesquelles se produisent les transferts, imposées par la structure de la matrice poreuse. Cette deuxième particularité conduit à distinguer deux points de vue. Le point de vue *macroscopique*, consiste à établir les relations entre des gradients de valeurs moyennes des grandeurs,

et les *flux moyens*. Ceci implique la définition de l'espace sur lequel ces moyennes seront prises, appelé élément de volume ou de surface représentatif, notion sur laquelle nous reviendrons. Le point de vue *microscopique* consiste au contraire à examiner ce qui se produit à l'intérieur d'un pore individuel, compte tenu des réserves que nous avons déjà faites (chap. I, 3.5) concernant la validité même de cette notion.

Nous avons choisi pour ce chapitre d'exposer tout d'abord sous la forme la plus simple les lois physiques fondamentales mises en jeu dans les processus de transfert, en séparant celles qui concernent l'une et l'autre phase sous lesquelles l'eau est présente. Lorsque la loi physique étudiée met en jeu les limites géométriques, le point de vue microscopique devient obligatoire, et nous serons contraint de restreindre l'étude au cas d'un pore individuel supposé cylindrique. Puis nous exposerons les équations macroscopiques les plus classiques, en examinant succinctement les problèmes posés par le passage du point de vue microscopique au point de vue macroscopique, et en prenant en compte l'existence simultanée d'au moins deux phases.

1. LE TRANSFERT ISOTHERME DE GAZ OU VAPEUR

Nous nous intéresserons ici aux processus de transfert pouvant affecter un mélange de gaz parfaits au sein d'un milieu poreux. Ayant en vue principalement le comportement de la vapeur d'eau, mélangée à l'air, nous nous limiterons au cas d'un mélange binaire, considérant l'air comme un seul constituant dans la mesure où les proportions relatives d'oxygène et d'azote y sont constantes. Il est théoriquement possible de dériver les équations des divers processus qui peuvent se produire dans ce cas, faisant intervenir ou non les parois de la matrice solide, de l'unique équation de MAXWELL BOLTZMAN [59], fondement de la théorie cinétique des gaz. Cette démarche donne lieu à des calculs complexes qui ne conduisent à des formules pratiquement utilisables qu'au prix de certaines simplifications [63]. Signalons également l'approche de la théorie du "Dusty gaz" [62] qui consiste, avec la même équation fondamentale, à considérer la matrice poreuse comme l'un des constituants du mélange, l'assimilant à des particules géantes.

Pour les besoins de notre travail, il nous a paru suffisant de dégager de ces études, en nous inspirant de la revue faite par GERTIS [63], trois grands types de phénomènes :

a) Le transfert visqueux global du mélange sous l'effet d'un gradient de pression totale. *Nous laisserons de côté dans toute la suite ce type de transfert, faisant l'hypothèse que le mélange gazeux est dans tout l'espace à la pression atmosphérique. La validité de cette hypothèse est à examiner en fonction des conditions expérimentales de chacun de nos essais. Elle est vraisemblable dans le strict cadre de ce paragraphe où l'on n'envisage que la phase gazeuse, et dans le cas, qui sera celui de nos essais, où l'échantillon est en contact, au moins par une face, avec une atmosphère à pression constante. L'hypothèse est beaucoup plus difficile à justifier lorsque l'on étudie simultanément le transfert d'une phase liquide qui occupe une part variable du volume. Nous l'admettrons alors sans tenter de la justifier, conscient cependant qu'il s'agit d'une source de perturbations non prise en compte.*

b) La diffusion moléculaire libre des deux constituants.

c) L'effusion ou transport de KNUDSEN, dans lequel les parois solides jouent le rôle prépondérant.

1.1. La diffusion moléculaire libre.

Il s'agit ici de la diffusion d'un gaz indicé 1 ou d'une vapeur (d'eau, pour le cas qui nous intéresse) dans un gaz indicé 2 (l'air), dans le cas où le premier est très dilué dans le second. La Loi de FICK exprime le flux massique J_1 du gaz 1, supposé très dilué dans le gaz 2, comme proportionnel au gradient de sa masse volumique ρ_1 . Limitons nous - sans restreindre la généralité - à la formulation monodimensionnelle :

$$J_1 = - D_0 \cdot \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \quad (\text{III.1})$$

CHAPMAN [59], traitant de la diffusion des deux gaz dans des proportions quelconques, aboutit, à partir de l'équation de MAXWELL-BOLTZMAN à une formulation des flux dont la restriction au cas de la grande dilution revient à la Loi de FICK, avec pour coefficient de diffusion :

$$D_0 = \frac{3}{8 p_0 d_{12}^2} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2\pi m_1 m_2}} \cdot (k_B T)^{3/2}$$

où m_1 et m_2 sont les masses moléculaires respectives et d_{12}^2 est une section efficace pour les chocs mutuels des molécules des deux gaz.

Une représentation plus simple de la diffusion [1] permet d'établir, dans le cas où le gaz 1 est très dilué, que le coefficient de diffusion est de la forme :

$$D_0 = \frac{1}{3} l_m \bar{v}$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules du gaz 1. Celle-ci peut s'exprimer par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_1}}$$

d'où

$$D_0 = \frac{1}{3} l_m \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_1}} = \frac{1}{3} l_m \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_1}} \quad (\text{III.2})$$

dans laquelle l_m est un libre parcours moyen caractéristique des chocs mutuels des molécules des deux gaz. Ce libre parcours moyen est inversement proportionnel à une section efficace et à la concentration globale de molécules gazeuses, qu'on peut exprimer par la masse volumique du mélange, ρ :

$$l_m \sim \frac{1}{d_{12}^2} \cdot \frac{1}{\rho} \sim \frac{1}{d_{12}^2} \cdot \frac{RT}{p_0}$$

ces deux formulations de D_0 sont similaires, indiquant toutes les deux que D_0 varie comme l'inverse de la pression totale, et la puissance 3/2 de la température.

GERTIS [63] indique que la section efficace d_{12}^2 est influencée par la température, affectant l'exposant de celle-ci dans l'expression de D_0 . Ainsi s'explique l'utilisation courante dans la littérature [64, 84] de formules du type :

$$D_0 = D_0^\circ \frac{p_0^\circ}{p_0} \left(\frac{T}{T^\circ}\right)^A \quad (\text{III.3})$$

où l'indice (°) indique une référence arbitraire et l'exposant A est légèrement supérieur à 3/2.

Une première façon de tenir compte de l'influence de la matrice poreuse et du volume occupé par le fluide condensé sur la diffusion moléculaire, applicable lorsque les pores sont de dimension suffisante consiste à noter que la section réelle de passage du flux de vapeur est réduite en proportion de la teneur en gaz volumique du milieu. Celle-ci est $\eta_0 - \theta$ où η_0 est la porosité totale et θ la teneur volumique en fluide condensé. De plus la trajectoire moyenne des molécules de vapeur n'est plus rectiligne, ce qui conduit à introduire un facteur de tortuosité, τ . La Loi de FICK s'écrit alors dans un milieu poreux non saturé [80] :

$$J_v = - D_0 \cdot (\eta_0 - \theta) \cdot \tau \cdot \frac{\partial p_v}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

1.2. Effusion ou transport de KNUDSEN

Ce processus a lieu dans le cas où le transfert des molécules de gaz prend place dans les pores de la matrice poreuse de dimensions très petites par rapport au libre parcours moyen des molécules. Alors l'essentiel des chocs que subissent les molécules de l'un ou l'autre constituant et qui déterminent la loi du transfert, ne se fait pas avec d'autres molécules, mais avec les parois du pore. Dans ce cas, il est clair que les transports de chacun des deux gaz sont indépendants et que la condition de dilution de l'un dans l'autre n'est plus nécessaire. La prévision du coefficient de transfert nécessite en revanche le passage à l'échelle microscopique et la définition de la géométrie du pore. Nous donnons ici, d'après GERTIS [63], l'expression de la loi du transfert pour l'un quelconque des constituants d'indice i ; dans un pore cylindrique de rayon r et de grande longueur :

$$j_i = - E_{fi} \frac{\partial p_i}{\partial x}$$

avec

$$E_{fi} = \frac{2}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_i}} = \frac{2}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M_i}}$$

On note que cette expression est analogue à celle du coefficient de diffusion (III.2) par simple substitution du diamètre $2r$ du pore au libre parcours moyen l_m . En ce qui concerne l'eau, nous noterons :

$$j_v = - E_f \frac{\partial P_v}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

et

$$E_f = \frac{2}{3} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{III.5})$$

1.3. Domaine des deux types de transfert et transition

Nous venons donc de mettre en évidence deux domaines de pores dans le milieu poreux, vis à vis des processus de transport du gaz. Dans les pores dont le diamètre, ou la dimension caractéristique, est très supérieure au libre parcours moyen des molécules du mélange gazeux, se produit la diffusion moléculaire d'un gaz dans l'autre. Dans les pores de diamètre très inférieur au libre parcours moyen, se produit l'effusion. Il convient de noter que les limites de ces domaines ne sont pas prédéterminées par la matrice poreuse, mais dépendent aussi des conditions de température et de pression par le biais du libre parcours moyen. A l'aide du nombre de KNUDSEN,

$$K_n = \frac{l_m}{2r}$$

on distingue le domaine de l'effusion ($K_n \gg 1$) et celui de la diffusion moléculaire ($K_n \ll 1$)

Reste à traiter le cas du transport dans les pores dont le diamètre est du même ordre que le libre parcours moyen, qui constituent le domaine de *transition*. Du développement complet [62, 63] relativement complexe, nous retiendrons que dans l'hypothèse de la grande dilution du gaz 1 dans le gaz 2, la résistance offerte au transfert du gaz 1 est la somme de celle due aux chocs avec les molécules du gaz 2 et de celle due aux parois du capillaire. On peut alors écrire :

$$j_1 = 1 / \left(\frac{1}{E_{f1}} + \frac{1}{D_0} \right) \cdot \frac{\partial P_1}{\partial x}$$

Ce qui conduit à la définition d'un coefficient de diffusion mixte D_r [60] :

$$D_r = \frac{D_0}{1 + D_0/E_{f1}} \quad (\text{III.6})$$

qui peut aussi s'exprimer, compte tenu de (III.2) et (III.5) :

$$D_r = \frac{D_0}{1 + l_m / 2r} \quad (\text{III.7})$$

Cette formule apparait ainsi applicable dans tous les domaines, puisqu'elle restitue, pour $2r \gg l_m$, $D_r = D_0$, et pour $2r \ll l_m$, $D_r = \frac{2r}{l_m}$.

1.4. Application aux conditions expérimentales présentes

Nous aurons à traiter par la suite de diffusion de vapeur d'eau en présence d'air supposé à pression atmosphérique, à des températures comprises entre 20°C et 55°C.

Examinons tout d'abord la validité de l'hypothèse de grande dilution, en nous plaçant dans le cas le plus défavorable, où la vapeur est supposée saturante, à la température la plus grande. La pression de vapeur saturante étant de l'ordre 0,16 bar à 55°C, le rapport des concentrations molaires d'eau et d'air est :

$$\frac{0,16}{18} \cdot \frac{29,5}{1 - 0,16} = 0,31$$

Dans ces conditions, exceptionnelles dans nos expériences, soulignons-le, l'hypothèse de grande dilution n'est pas réalisée de façon très satisfaisante. Dans de telles conditions, les équations du transfert de vapeur ne peuvent plus se résumer en toute rigueur à une forme du type FICK [63]. DEVRIES [80] propose de prendre en compte les concentrations non négligeables de vapeur en multipliant le coefficient D_0 par le facteur :

$$\frac{p_0}{p_0 - p_v}$$

La prise en compte de ce facteur apporte, dans la grande majorité des cas que nous aurons à envisager, une correction illusoire par rapport à la précision de nos données expérimentales.

Enfin, l'hypothèse de grande dilution n'est pas la seule approximation en jeu dans nos évaluations. En particulier, la définition (III.5) du coefficient d'effusion suppose les pores cylindriques et de grande longueur, ce qui ne peut être vérifié.

Les valeurs du coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air répondent à une formule du type (III.3) [80] :

$$D_o = D_o^o \cdot \frac{p_o^o}{p_o} \cdot \left(\frac{T}{T^o} \right)^A \quad (\text{III.3})$$

l'exposant A valant 1,88. On se reportera à la table numérique.

Le libre parcours moyen l_m nous est nécessaire pour calculer le coefficient de diffusion mixte D_r à l'aide de (III.7). Cette grandeur peut difficilement être calculée directement à partir des sections efficaces. Nous l'avons évaluée à partir du coefficient de diffusion moléculaire D_o donné par (III.3), en utilisant la relation (III.2) :

$$D_o = \frac{1}{3} l_m \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{III.2})$$

Ceci donne les résultats qu'on trouvera dans la table des valeurs numériques (Annexe I). Pour les températures de nos expériences, le libre parcours moyen est de l'ordre de 1400 \AA ($0,14 \mu\text{m}$). Les évaluations porosimétriques du chap. II nous montrent que plus de la moitié du volume poreux du mortier étudié est formé de pores de rayon inférieur au demi-libre-parcours moyen. Le transfert de vapeur dans ce matériau, dans les conditions de nos expériences, relève donc pour une grande part, du domaine de transition entre le diffusion moléculaire et l'effusion.

2. L'ÉCOULEMENT DE LA PHASE CONDENSÉE

2.1. Écoulement de POISEUILLE dans un pore cylindrique

Rappelons sans plus de commentaires la formule de POISEUILLE donnant le débit massique G dans un tube cylindrique de rayon r , siège d'un écoulement permanent laminaire, en l'absence de pesanteur :

$$G = -\rho \cdot \frac{r r^4}{8\mu} \cdot \frac{\partial P_L}{\partial x} \quad (\text{III.8})$$

Cette loi peut être utilisée pour représenter l'écoulement à l'échelle d'un pore individuel au sein du milieu poreux. Le flux massique correspondant est :

$$j_v = - \rho \cdot \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \quad (\text{III.9})$$

2.2. L'effet du rayon des pores sur la viscosité

Lorsqu'un écoulement de liquide a lieu entre des parois solides de très faible distance mutuelle, les couches de liquide les plus proches des parois subissent l'effet des forces moléculaires créées par celles-ci. La résistance offerte à l'écoulement des molécules qui circulent à proximité des parois est plus forte que celles subies par les molécules qui en sont éloignées. Ceci se traduit, dans l'écoulement ordinaire, par la condition de vitesse nulle à la paroi. Mais dans des pores de très faible dimension, l'épaisseur de la couche de molécules qui subit l'action des parois n'est pas négligeable devant l'épaisseur d'écoulement libre. Dans ces conditions, les équations de NAVIER qui fondent la loi de POISEUILLE ne sont plus applicables, le profil de vitesse n'est plus parabolique, et la viscosité au sens habituel ne permet plus de représenter la résistance offerte à l'écoulement. On peut alors définir une viscosité globale en fonction de la dimension caractéristique du pore dans lequel se produit l'écoulement et permettant de calculer le débit global de celui-ci par une formule du type POISEUILLE.

Concernant l'écoulement d'eau dans des pores très fins, nous avons pris pour base une étude de LOW [137,138] sur l'écoulement d'eau dans une décoction de Montmorillonite pour différentes concentrations d'argile. La connaissance de cette concentration et de la surface spécifique de l'argile permet d'évaluer la distance inter-parois moyenne des canaux dans lesquels circule l'eau, d'une façon que l'auteur n'explique pas autrement que sur ses graphiques (fig. III.1). Il ressort de cette étude qu'à la température de 20°C, la viscosité globale de l'eau circulant dans ces conditions présente, avec la distance interparoi I , une variation de la forme :

$$\mu(I) = \mu(\infty) \cdot e^{-A/I}$$

La viscosité ne commence à s'écarter sensiblement de sa valeur $\mu(\infty)$ en l'absence de parois rapprochées que lorsque I est de l'ordre 25 Å (fig. III.1).

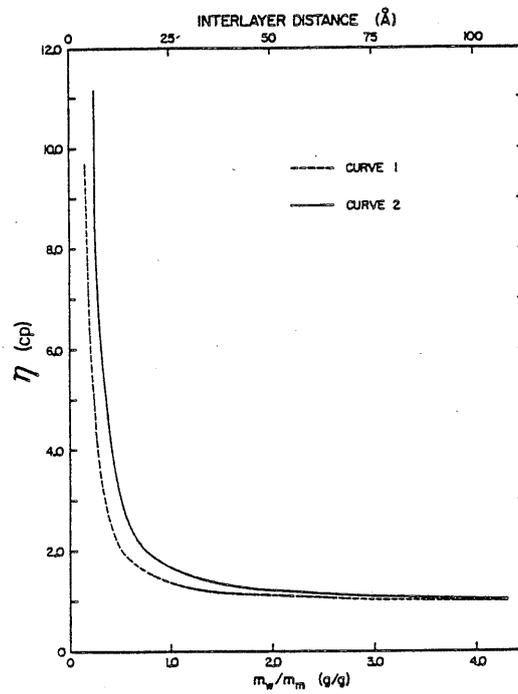


Fig. 6—The dependence of η , the average viscosity of the water, on m_w/m_m , the ratio of water to montmorillonite, in Na-montmorillonite systems at 25°C.

Figure III.1 : VARIATION DE LA VISCOSITE DE L'EAU
 AVEC LA DISTANCE INTER PAROI.
 (d'après LOW Ph.F., Soil Sc. Soc.
 Am. J., Vol. 43, N° 4, 1979)

Dans la suite, où nous traiterons de l'écoulement d'eau dans les pores du matériau en les supposant cylindriques, nous avons adopté pour valeur de la viscosité globale :

$$\mu = \mu(\infty) \cdot e^{A/2r} \quad (\text{III.10})$$

remplaçant la distance interparoi I par le diamètre du pore, et adoptant pour coefficient A celui qui résulte des graphiques présentés par LOW. Il s'agit évidemment d'une évaluation approximative de l'effet des parois, puisque, d'une part le coefficient A est relativement mal connu, et d'autre part, la formule donnée par LOW concerne la viscosité globale pour un écoulement entre parois planes et non dans un pore cylindrique. Si l'on note que d'après le chapitre II, le mortier étudié, ne comporte pas de pores de diamètre inférieur à 60 \AA , la correction apportée à la viscosité par la formule (II.10) est très minime, dans les pores remplis.

2.3. Le transfert dans la couche adsorbée

Le problème du transfert dans la couche adsorbée ne peut être traité avec les concepts utilisés pour les écoulements laminaires, en particulier parce que la notion de pression qui figure dans la loi de POISEUILLE perd son sens dans une phase non isotrope, à structure lamellaire. A la notion de gradient de pression figurant dans la loi de POISEUILLE, il convient de substituer celle de gradient du potentiel matriciel ϕ_L de la phase adsorbée, tel que nous l'avons défini au chapitre I (1.2). Nous y avons également montré que le potentiel d'une phase liquide incompressible s'identifie à sa pression (formule I.14), ce qui permet d'appliquer la notion de potentiel aussi bien à la phase condensée liquide qu'à la phase adsorbée.

Nous disposons de peu de documentation concernant les coefficients de transfert reliant un éventuel flux de masse dans la phase adsorbée au gradient du potentiel. Il semble résulter d'études concernant l'eau en couche monomoléculaire sur kaolinite [14], que ces molécules n'ont aucune mobilité le long de la surface adsorbante. Certains auteurs [18] abordent

ce problème sur la base d'une conception des sites d'adsorption. Les molécules adsorbées peuvent passer d'un site à un site voisin, donnant lieu à un flux de molécules, en franchissant une barrière caractérisée par une énergie d'activation E_A . Le coefficient de transfert est alors de la forme

$$A. e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Ces éléments concernent principalement les couches monomoléculaires. En l'absence d'informations précises sur le cas des couches multimoléculaires pouvant donner lieu à une évaluation du coefficient de transfert, nous avons choisi de traiter le transfert dans la couche adsorbée par analogie avec l'écoulement laminaire dans une lame mince d'épaisseur e_a . BARRER (in [18]) estime que l'écoulement visqueux peut se produire dans les films adsorbés épais.

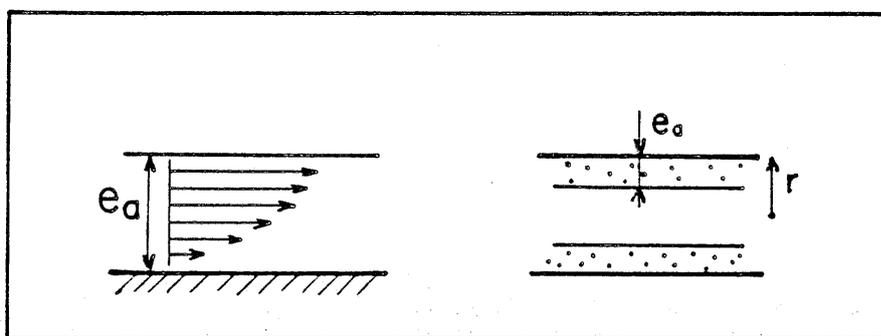


Figure III. 2 : TRANSFERT VISQUEUX DANS L'EAU ADSORBÉE

Le profil de vitesse, si l'on suppose la viscosité constante, est parabolique, le sommet se trouvant sur la surface libre puisqu'aucune contrainte tangentielle n'y règne. Notons qu'il s'agit de la moitié de l'écoulement entre deux parois planes. Il est alors logique de tenir compte de l'effet des actions moléculaires exercées par la paroi solide en adoptant un coefficient de viscosité global identique à celui proposé par LOW pour l'écoulement entre deux parois distantes de $2e_a$:

$$\mu(e_a) = \mu(\infty) \cdot e^{A/2e_a} \quad (\text{III.11})$$

Le débit par unité de largeur de cet écoulement est alors :

$$\frac{G}{L} = -\rho_L \cdot \frac{e_a^3}{3\mu(e_a)} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x}$$

Et pour une couche de faible épaisseur sur la paroi latérale d'un pore de rayon r :

$$G = -\rho_L \cdot \frac{2\pi r e_a^3}{3\mu(e_a)} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.12})$$

Dans la suite, nous examinerons deux hypothèses : ou bien la couche adsorbée n'est pas conductrice du tout, ou bien elle est le siège d'un débit donné par la formule ci-dessus.

2.4. Aperçu des processus d'invasion capillaire

Nous examinons ici quelques écoulements laminaires simples dans des tubes cylindriques, sous l'effet des forces de tension superficielle. Nous voulons ainsi mettre en évidence certains phénomènes qui jouent sans doute un rôle lors de l'imbibition d'un matériau poreux telle que nous l'étudierons expérimentalement au chapitre suivant.

Examinons en premier lieu (fig. III-3) le cas d'un tube de rayon r dans lequel progresse par capillarité une colonne de liquide. Il s'agit d'un écoulement non permanent. Nous appliquerons cependant la loi de POISEUILLE, valable en toute rigueur pour les écoulements permanents. Il suffit, pour le justifier, de supposer les termes d'inertie négligeables,

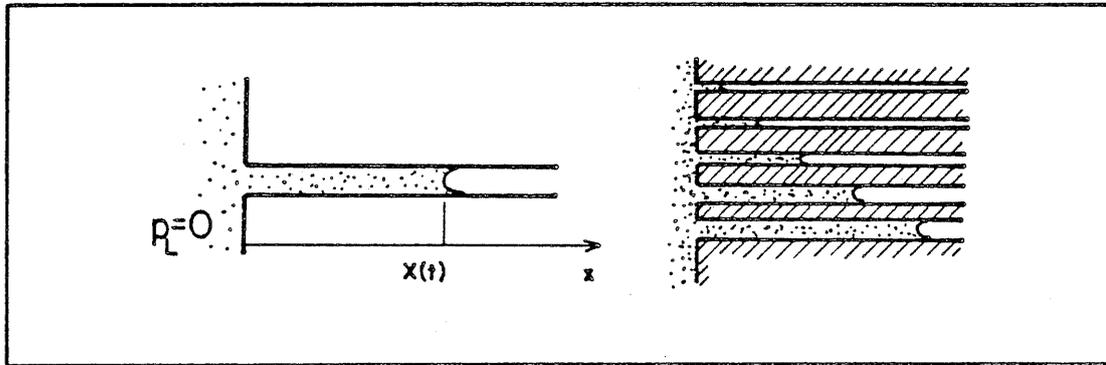


Figure III.3 : INVASION CAPILLAIRE DE TUBES DE RAYON CONSTANT

c'est à dire le nombre de REYNOLDS très petit, ce dont on ne saurait douter dans des capillaires de l'ordre de grandeur des pores du matériau qui nous intéresse. Nous supposerons d'autre part que la colonne liquide se termine à l'abscisse $X(t)$ par un ménisque sphérique raccordé tangentiellement au tube. Il y a incompatibilité, en toute rigueur, entre le mouvement de translation de ce ménisque et le profil de vitesse parabolique qui résulte de l'écoulement laminaire dans le tube. Il en résulte, au voisinage de l'extrémité, une perturbation du champ de vitesses et une déformation du ménisque. Nous supposerons que celui-ci peut cependant être assimilé à une demi-sphère de rayon r . Supposant qu'une pression nulle règne aussi bien à l'origine $x = 0$ que dans la phase gazeuse à $x > X$, la pression, du côté liquide, à l'extrémité $x = X$

est donnée par la Loi de LAPLACE :

$$p_2(x) = - \frac{2\sigma}{r}$$

Le gradient de pression est donc :

$$\frac{\partial p_2}{\partial x} = \frac{p_2(x)}{x} = - \frac{2\sigma}{r \cdot x(t)}$$

Et la Loi de POISEUILLE donne la vitesse moyenne de l'écoulement :

$$u_m = - \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\partial p_2}{\partial x} = \frac{\sigma \cdot r}{4\mu \cdot x(t)}$$

Identifiant cette vitesse moyenne avec la vitesse de progression du ménisque :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sigma \cdot r}{4\mu \cdot x}$$

D'où résulte la loi de progression du ménisque :

$$x = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r}{2\mu} \cdot t} \quad (\text{III.13})$$

On note que la longueur mouillée à un instant donné croît avec le rayon du capillaire. Il y a là matière à réflexion sur les processus d'invasion capillaire d'un matériau. Si en effet, on représente - de façon tout à fait invraisemblable - un matériau poreux comme un faisceau de tubes parallèles de rayons différents (fig. III-3), on arrive à un instant donné, à une configuration telle que dans une section donnée, les pores les plus gros sont remplis d'eau tandis que les plus fins sont vides. C'est une répartition contraire à celle que a lieu lorsqu'une quantité d'eau donnée a trouvé une configuration d'équilibre dans les pores du matériau : les plus fins sont remplis, les plus gros sont vides, abstraction faite de l'eau adsorbée. Nous constatons donc des tendances contradictoires entre l'état d'équilibre et les processus dynamiques qui y conduisent.

Examinons maintenant le cas, traité par DULLIEN [16] d'un capillaire de rayon variable $r(x)$ (fig. III-4). Au cours de sa progression, le ménisque traverse successivement les portions de rayon $r(x)$, de sorte que la pression imposée à la colonne liquide en $x = X$:

$$p_2(x) = - \frac{2\sigma}{r(x)}$$

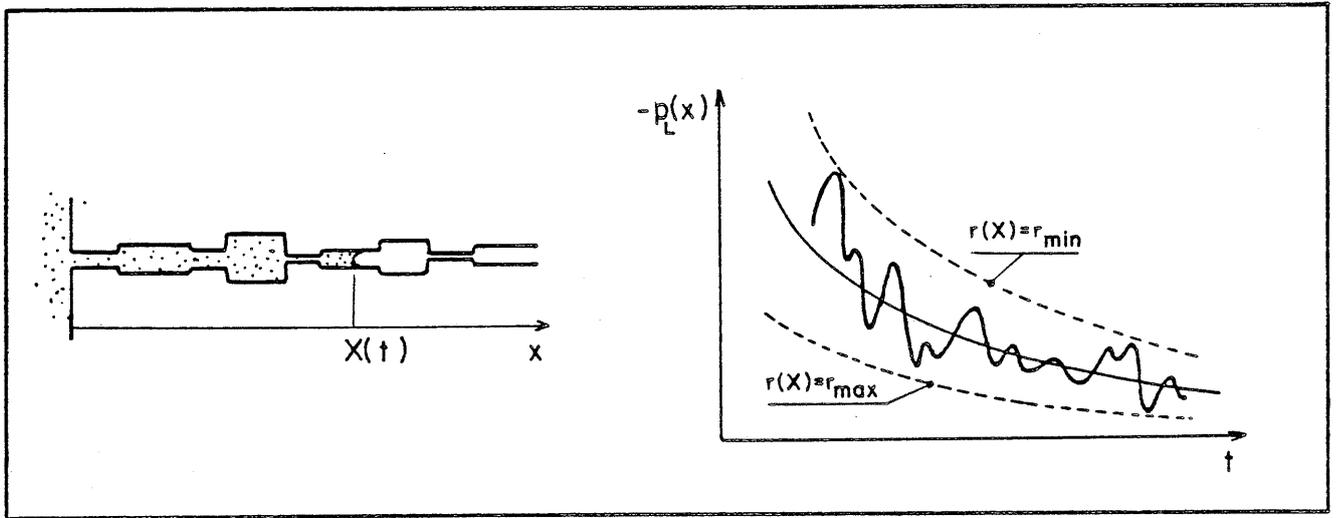


Figure III.4 : INVASION CAPILLAIRE D'UN TUBE DE RAYON VARIABLE

fluctue fortement au cours du temps. En un point d'abscisse $x < X$, suffisamment éloigné du ménisque, la pression est :

$$p_L(x) = p_L(X) \cdot \frac{x}{X} = - \frac{2\sigma \cdot x}{X \cdot r(X)}$$

On montre en annexe IV que la loi de progression reste dans ce cas, en moyenne, de la forme :

$$X = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r_c \cdot t}{2\mu}} \quad (\text{III.14})$$

où r_c est un rayon caractéristique fonction des rayons des tronçons qui composent le tube, et généralement très inférieur au plus petit de ceux-ci. Ainsi la pression en un point quelconque d'abscisse x , peut s'écrire :

$$p_L(x) = -2\sigma x \cdot \sqrt{\frac{2\mu}{\sigma \cdot r_c}} \frac{1}{\sqrt{t} \cdot r(x)}$$

Elle présente des fluctuations de grande amplitude en fonction du temps, autour d'une valeur moyenne qui varie comme $1/\sqrt{t}$, en raison des variations instantanées de $r(x)$ (fig. III.4).

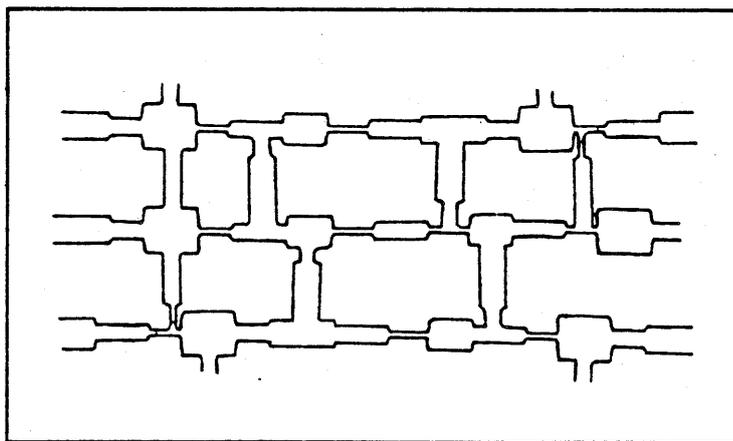


Figure III.5 : SCHEMA D'UN RESEAU BIDIMENSIONNEL

Si maintenant nous donnons du matériau poreux une image plus réaliste, le supposant formé d'un grand nombre de chemins tels que celui que nous venons d'étudier, reliés entre eux par des pores de divers rayons (fig. III.5), il est clair qu'on ne peut traiter la progression de l'eau qu'en faisant appel à des modèles élaborés du réseau poreux, tels qu'ils sont envisagés dans des recherches récentes [34, 35], et en procédant à des simulations complexes.

Bien qu'il soit difficile de dire, dans les conditions de chemins interconnectés, si des phénomènes tels que les fluctuations de pression mise en évidence ci-dessus ont lieu, on peut prévoir qu'un élément de volume du matériau, dès qu'il est atteint par le front d'imbibition, est le siège d'écoulements transitoires complexes. LENORMAND [75] étudie expérimentalement ce type de processus au moyen de réseaux artificiels constitués de canaux de dimension grande et relativement uniforme, par comparaison avec la structure du mortier qui fait l'objet de notre étude. Il met en évidence notamment des ruptures de colonne liquide aboutissant à la formation, d'une part d'amas de fluide mouillant reliant les extrémités du réseau, d'autre part d'amas isolés. On peut concevoir que la complexité de ces processus et de la répartition du fluide mouillant dans les pores qui en résulte est encore plus grande dans des matériaux comme celui que nous étudions où l'on trouve une très large gamme de dimensions de pores.

On peut admettre que, dans un élément de volume donné, dans les instants qui suivent l'arrivée du front d'imbibition, les écoulements transitoires laissent place à une configuration stable de l'état de saturation, des pores excluant les fluctuations de pression, et évoluant de façon régulière. Mais l'état semi-stationnaire ainsi atteint est affecté par l'histoire complexe qui y a conduit. On peut en effet imaginer dans une configuration en bouteille d'encre, qu'un pore de grande dimension qui est susceptible d'être vide dans l'état semi-stationnaire atteint au bout d'un temps suffisant après le passage du front d'imbibition, soit néanmoins rempli parce qu'il s'est trouvé envahi au cours du processus transitoire qui a précédé, ayant été soumis un instant à une pression permettant son remplissage. Pour un potentiel donné, la configuration de l'eau et sa quantité dans l'état semi-stationnaire final ne sont donc pas nécessairement celles qui résulteraient, au même potentiel, d'une humidification douce par condensation de vapeur, par exemple. On ne peut donc écarter l'hypothèse d'une hysteresis d'origine dynamique.

3. TRANSFERT ISOTHERME SIMULTANE DANS LES DEUX PHASES : HYPOTHESE D'EQUILIBRE LOCAL

Dans les deux paragraphes qui précèdent, nous avons considéré séparément les phénomènes de transfert qui affectent les deux phases. D'autre part, afin de mettre en évidence les phénomènes physiques en jeu, tels que la diffusion de la vapeur dans l'air, ou l'écoulement du liquide, nous nous sommes implicitement placés à l'échelle microscopique. L'étude de ce qui se produit réellement dans un matériau nécessite d'une part, de prendre en

compte les rapports qu'entretiennent entre elles les deux phases, d'autre part, de passer du point de vue microscopique au point de vue macroscopique, car il est exclu de travailler à partir d'une description des détails de la matrice poreuse. C'est cette dernière opération qui exige de définir le volume élémentaire représentatif.

3.1. Le volume élémentaire représentatif

Pour passer de l'échelle microscopique, où sont applicables les lois physiques élémentaires que nous venons d'examiner, à l'échelle macroscopique, il est nécessaire de prendre la moyenne des diverses grandeurs sur un volume à définir. Autour d'un point d'un matériau où a lieu un phénomène de transfert, définissons une sphère de rayon a , et examinons comment se comporte la moyenne de la valeur d'une grandeur quelconque, A , qui peut être la teneur en eau condensée, ou la pression de vapeur, en fonction de a (fig. III.6).

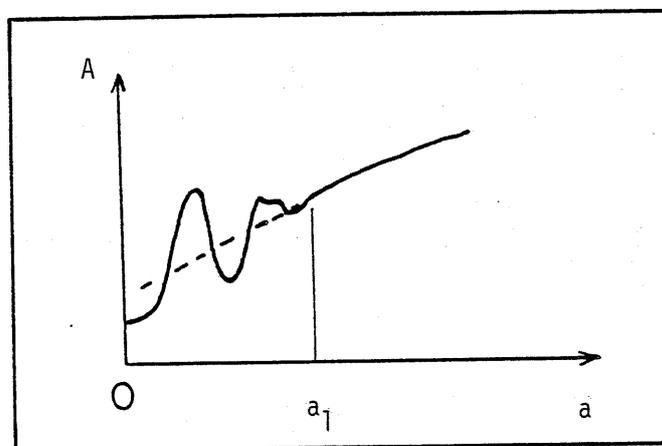


Figure III.6 : VOLUME ELEMENTAIRE REPRESENTATIF

Tant que a est de l'ordre de grandeur des pores, A peut présenter de fortes fluctuations avec a qui s'amortissent peu à peu, pour faire apparaître une évolution régulière à grande échelle, à partir d'une valeur a_1 de a , qui définit la dimension du volume élémentaire représentatif [104, 101, 16]. La grandeur macroscopique \bar{A} sera définie comme la moyenne de A sur un volume de l'ordre de grandeur de a_1 . Pour que la grandeur macroscopique soit correctement définie, il est nécessaire que, calculée en deux points du milieu dont la distance est de l'ordre de a_1 , elle prenne des valeurs dont la différence est petite par rapport aux fluctuations locales. Il est à noter que ce n'est

pas nécessairement possible pour tous les matériaux, ni pour tous les processus. De plus, lorsque la définition de la valeur moyenne A est possible, mais masque des fluctuations microscopiques intenses, cette moyenne n'est pas nécessairement représentative pour l'application des lois physiques fondamentales.

Lorsque la définition d'un élément de volume représentatif est possible, on cherchera à établir, à partir des lois physiques fondamentales en jeu à l'échelle microscopique, des équations reliant les grandeurs macroscopiques. Il s'agit d'un problème délicat, comparable à celui qui se pose pour les écoulements turbulents de fluides, car les équations qui relient les grandeurs moyennes ne sont pas nécessairement identiques à celles qui relient les grandeurs locales. Ces questions sont examinées en détail, notamment par BEAR [104] et WHITAKER [102, 103, 105] qui définissent les conditions pour que le passage du point de vue microscopique au point de vue macroscopique soit légitime, et établissent, au moyen de certaines hypothèses, la forme des équations macroscopiques.

Dans les développements qui suivent, nous admettons tout à la fois l'existence de l'élément de volume représentatif et d'équations reliant les grandeurs macroscopiques.

3.2. L'hypothèse de l'équilibre local

Les transferts ont lieu dans un matériau lorsque les différentes grandeurs, et notamment le potentiel matriciel et la température n'y sont pas uniformes. L'hypothèse d'équilibre local comporte deux aspects. Elle consiste en premier lieu à affirmer qu'il est possible de définir, à l'échelle de l'élément de volume représentatif, pour chacune des phases en présence, son état, caractérisé par la valeur de grandeurs intensives telles que la température, le potentiel thermodynamique, la pression de vapeur relative, la pression du liquide. Ceci suppose qu'au sein de l'élément de volume représentatif, ces grandeurs d'état sont quasiment uniformes, de sorte que leur valeur moyenne sur l'élément de volume, ou valeur macroscopique, est réellement représentative de la valeur en tout point de l'élément de volume. Il est clair que cette hypothèse ne permet de décrire que certains phénomènes, cependant que d'autres y échappent. Ainsi, dans la description qualitative de l'invasion capillaire d'un matériau poreux que nous avons faite au paragraphe 2.4, il est probable que la pression du liquide varie de façon considérable

d'une pore à un pore voisin, en raison de la dispersion des rayons de ménisque capillaire. La valeur moyenne de la pression sur l'élément de volume représentatif ne permet donc pas de définir l'état du liquide. Dans ce type de phénomènes, on ne peut définir l'état du fluide en dehors de l'échelle microscopique. Toutefois, de telles situations n'ont probablement lieu, en un point donné du milieu, qu'à très courte échelle de temps.

La définition macroscopique de l'état de chaque phase étant supposée possible, le second volet de l'hypothèse d'équilibre local consiste à affirmer que dans chaque élément de volume représentatif, les états de chacune des phases sont liés entre eux comme ils le sont à l'équilibre, en l'absence de transfert, ce qui revient à dire que les différentes phases sont à la même température, et au même potentiel thermodynamique.

Pratiquement, cela revient pour nous, si nous nous limitons aux transferts de matière isothermes, à postuler que le potentiel thermodynamique du constituant eau est le même dans la phase gazeuse, dans la phase liquide capillaire, et dans la phase adsorbée (éventuellement considérée comme distincte), c'est à dire appliquer la Loi de KELVIN aux grandeurs macroscopiques locales. Concernant la variable teneur en eau - qui n'est pas une variable d'état - l'équilibre local suppose qu'elle est reliée au potentiel ou à la pression relative de la vapeur comme à l'équilibre, cette relation étant matérialisée par les isothermes de sorption. Il faut noter que cette hypothèse ne résoud pas tous les problèmes puisque, pour une valeur donnée du potentiel plusieurs valeurs de la teneur en eau sont possibles en raison des phénomènes d'hystérésis, et que la teneur en eau à l'équilibre (local ou non) dépend des processus transitoires qui ont précédé l'état d'équilibre atteint.

Il faut ensuite noter que, lors du transfert, les flux de masse au sein de chaque phase sont gouvernés, à l'échelle microscopique, par les lois physiques que nous avons indiquées aux paragraphes 1 et 2. On ne peut assurer simultanément le respect de ces lois, la conservation de la masse, et l'hypothèse d'équilibre local qu'en supposant qu'au sein de l'élément de volume représentatif, des échanges de matière entre les différentes phases se produisent. L'hypothèse d'équilibre local suppose donc que ces échanges de masse sont instantanés, ne sont soumis à aucune résistance, et se produisent sans contrainte de façon à assurer la conservation de la matière.

Il est intéressant de revenir ici à la conception de l'interface entre vapeur et phase condensée que nous avons donnée au chapitre I (1.1). L'équilibre y est décrit comme résultant de l'égalité du flux des molécules atteignant l'interface en provenance de la vapeur et du flux de celles qui échappent à la phase condensée. Si une modification est apportée à l'état de l'une des phases, le temps nécessaire au rétablissement de l'équilibre dépend de l'intensité des flux de molécules échangés. L'hypothèse d'équilibre local suppose ce temps très court vis à vis de la vitesse d'évolution locale de l'état de chaque phase au cours du processus macroscopique du transfert, c'est à dire que les flux de molécules échangés sont suffisants pour que l'équilibre à l'interface se rétablisse instantanément. Si on calcule, à partir de la théorie cinétique des gaz, le nombre des molécules de vapeur qui atteignent l'interface dans l'unité de temps, on obtient une évaluation du flux d'échange, qui apparaît largement suffisante pour rendre incontestable l'hypothèse d'équilibre. C'est l'un des arguments essentiels en sa faveur, [4] mais notons que cette évaluation du flux d'échange repose sur deux conditions : premièrement, tous les chocs sur l'interface aboutissent à l'absorption de la molécule par la phase condensée, ce qui exclut le rebond élastique ; deuxièmement, le volume de vapeur au voisinage de l'interface n'est pas limité, ce qui est en défaut dans les pores les plus fins.

3.3. Les flux dans chaque phase

Nous développons à partir d'ici les grandes lignes de modèles de transfert classiques, tels qu'ils ont été élaborés notamment par PHILIP et DE VRIES [80, 82] ou LUIKOV [85], en nous restreignant au cas du transfert isotherme. Nous nous limitons, pour la simplicité de l'exposé, au cas d'un transfert macroscopique unidirectionnel de direction x , ce qui ne réduit pas la portée physique. L'hypothèse de l'équilibre local est à la base de ces modèles.

On distingue, à l'échelle macroscopique, les flux de matière dans la phase gazeuse, J_V , et dans la phase condensée, J_L . Chacun de ces flux est gouverné par sa propre loi, qui exprime que le flux est proportionnel au gradient d'une grandeur intensive. Pour que ce gradient ait un sens à l'échelle macroscopique pour chacune des phases, il est nécessaire de supposer que toutes deux sont continues dans l'élément de volume représentatif.

Ceci n'est pas nécessairement réalisé dans toutes les situations, comme nous le verrons plus en détail au chapitre suivant. On peut en effet concevoir que l'une des deux phases, le liquide par exemple, (fig. III.7) se présente sous la forme d'ilôts séparés les uns des autres, ne participant au transfert que par le biais d'échange de masse avec la vapeur au niveau des

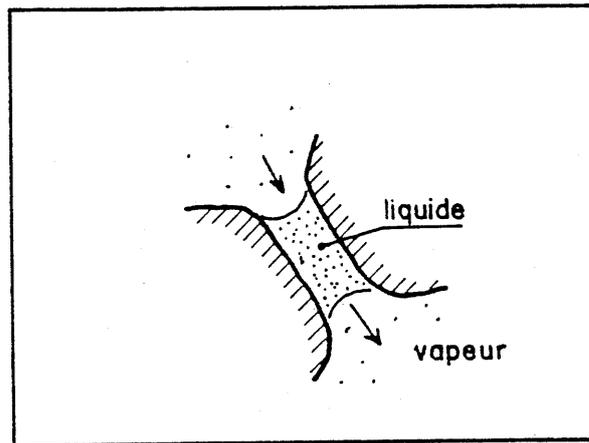


Figure III.7 : TRANSFERT EN PRESENCE D'UNE PHASE LIQUIDE DISCONTINUE

interfaces. Il est alors impossible de définir le gradient moteur à l'échelle macroscopique dans la phase discontinue, et par conséquent d'exprimer de façon indépendante le flux dont elle est le siège. La distinction des flux dans chacune des phases perd son sens à l'échelle macroscopique.

Dans un tel cas, envisagé par DE VRIES [80, 82], on considère à l'échelle macroscopique que le flux dans la phase discontinue est nul. Sa présence est toutefois prise en compte en considérant qu'elle modifie le coefficient de transfert propre à la phase continue.

Si on admet la continuité des deux phases, les lois fondamentales des transferts à l'échelle microscopique permettent de prévoir la forme du flux pour chacune d'elle.

Concernant la diffusion moléculaire de vapeur, le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique par le biais d'une prise de moyenne ne pose pas de problème fondamental, la loi de FICK étant linéaire, avec un coefficient de diffusion D_0 indépendant du point de l'espace. DE VRIES en particulier opère ce passage en notant que le calcul du flux macroscopique à travers une section fait intervenir la section de passage réelle, représentée

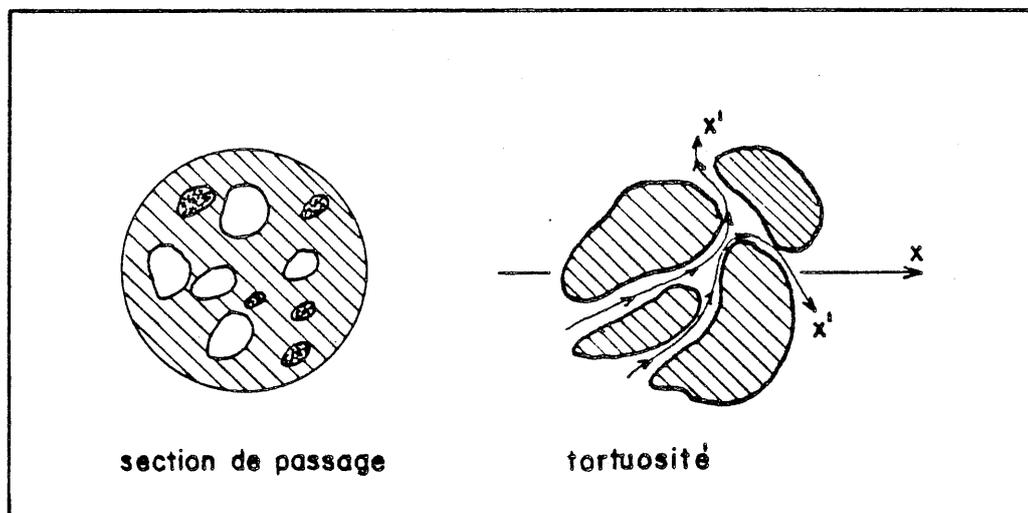


Figure III.8 : DIFFUSION DE VAPEUR EN MILIEU POREUX

par la teneur en gaz ($\eta_0 - \theta$) du matériau et en tenant compte de la direction des flux microscopiques au moyen d'un coefficient τ_1 inférieur à 1 (figure III.8) :

$$J_v = \tau_1 (\eta_0 - \theta) \cdot j_v$$

D'autre part, le gradient moyen de la concentration de vapeur doit être calculé en tenant compte que les lignes de courant microscopiques ne sont pas rectilignes. La longueur macroscopique, x , est obtenue en multipliant la longueur microscopique x' , par le même facteur τ_1

$$dx = \tau_1 \cdot dx'$$

et le gradient effectif est :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial x} = \tau_1 \cdot \frac{\partial \rho_v}{\partial x'}$$

La Loi de FICK écrite à l'échelle microscopique :

$$j_v = - D_0 \frac{\partial \rho_v}{\partial x'}$$

devient, à l'échelle macroscopique, $\tau = \tau_1^2$ étant la tortuosité :

$$J_v = - D_0 (\eta_0 - \theta) \tau \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = - D_0 (\eta_0 - \theta) \tau \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.15})$$

Le changement d'échelle ne peut s'opérer de façon aussi simple si l'on envisage le transfert de vapeur par effusion, cas qui est exclu des modèles classiques, élaborés pour des sols dont les pores sont de dimension très supérieure au libre parcours moyen. Dans le cas des milieux où le transfert est de type effusif dans une partie importante des pores, intervient le coefficient de diffusion mixte D_r défini en 1.3, qui est fonction du point de l'espace par le biais du rayon de pore. Dès lors, la prise moyenne permettant d'établir la loi de transfert macroscopique se complique, et le coefficient de transfert macroscopique ne peut être calculé en fonction des valeurs de D_r dans les différents pores sans une hypothèse concernant leurs interconnexions. Il n'est même pas prouvé alors qu'une loi ayant la forme de FICK suffise à définir les transferts à l'échelle macroscopique, notamment dans le cas où le milieu présente des concentrations locales de pores fins, comme nous le verrons en 4.1.

L'écoulement de la phase liquide, supposée continue, est considéré dans les modèles classiques comme visqueux laminaire. A l'échelle microscopique les équations de NAVIER, éventuellement sous la forme de la loi de POISEUILLE (III.9 ou III.12) sont applicables. Mais le passage à l'échelle macroscopique se trouve compliqué du fait que le coefficient liant le flux au

gradient de pression dépend du point de l'espace. BEAR [104], notamment, montre cependant que sous certaines conditions, le caractère linéaire de la loi de transfert est conservé. Mais le calcul d'un coefficient macroscopique nécessite ici encore de faire des hypothèses sur l'interconnexion des pores, donnant lieu à divers modèles (COLLIS-GEORGES [68], BROOKS-COREY [70,71], MUALEM [73]). On définit alors de façon directe un coefficient de transfert macroscopique appelé *perméabilité de la phase liquide* et on écrit la loi de DARCY :

$$J_L = - \rho_L \cdot K_L \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad (\text{III.16})$$

H est ici la charge hydraulique :

$$H = \frac{P_L}{\rho_L g} + z$$

Dans le cadre de ce travail, nous avons supposé négligeable l'effet de la pesanteur. D'autre part, rappelons que dans la phase liquide, la pression P_L s'identifie au potentiel Φ_L . On peut alors écrire :

$$J_L = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\partial P_L}{\partial x} = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\partial \Phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.17})$$

Le coefficient de perméabilité K_L , qui a la dimension d'une vitesse, est fonction de l'état local de la phase fluide, défini par Φ_L ou la teneur en liquide θ . D'autre part, la loi de DARCY (III.17) résultant implicitement de la macroscopisation de la Loi de POISEUILLE (III.8) ou (III.12), on peut prévoir qu'à état donné, la perméabilité K_L est inversement proportionnelle à la viscosité cinématique $\nu = \mu / \rho_L$.

Dans les sols, la variable à laquelle la perméabilité s'avère le mieux reliée est la teneur en liquide θ et non la variable d'état Φ_L . Les variations de K_L en fonction inverse de la viscosité, pour une valeur donnée de θ se vérifie, sauf exceptions [76 à 79], soit en procédant à des mesures à diverses températures, soit en faisant écouler divers liquides dans le sol.

3.4. Les différents coefficients de transfert macroscopiques

Additionnant les flux dans chacune des phases, on peut écrire :

$$J = J_L + J_V \quad (\text{III.18})$$

et, avec les lois (III.15) et (III.17) propres à chacune des phases :

$$J = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} - D_o(\eta_o - \theta) \tau \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x}$$

Ici intervient l'hypothèse d'équilibre local, qui permet d'exprimer les flux J_L et J_V au moyen du gradient de la même grandeur intensive ϕ_L ou h . En effet, cette hypothèse implique la loi de KELVIN :

$$\phi_L = \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \text{Log } h$$

et l'on peut en déduire, la température étant constante :

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{M}{\rho_L RT} \cdot h \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x}$$

d'où :

$$J_L = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.19})$$

et :

$$J_V = - D_o(\eta_o - \theta) \tau \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} = - D_o(\eta_o - \theta) \tau \rho_{vs} \cdot \frac{M}{\rho_L RT} \cdot h \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.20})$$

Le flux global peut alors s'écrire de deux manières, suivant que l'on choisit la variable h ou la variable ϕ_L :

$$J = - \left[\frac{K_L}{g} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h \cdot \rho_{vs}} + D_o(\eta_o - \theta) \tau \right] \cdot \rho_{vs} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.21})$$

$$J = - \left[K_L + g \cdot D_o(\eta_o - \theta) \tau \rho_{vs} \cdot \frac{M}{\rho_L RT} \cdot h \right] \cdot \frac{1}{g} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.22})$$

L'analogie de l'équation (III.21) avec la loi de FICK nous conduit à noter par la suite D_h le coefficient de transfert global qui figure dans le crochet, qui a la dimension d'une diffusivité :

$$J = -D_h \rho_{vs} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.23})$$

De même, on peut appeler perméabilité globale K , le coefficient qui figure entre crochets dans la formule (III.22), analogue à l'équation de DARCY :

$$J = -\frac{K}{g} \frac{\partial \phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.24})$$

Enfin il est d'usage d'écrire le flux sous une troisième forme [67], faisant appel au gradient de la teneur en eau. Soulignons à nouveau que cette variable n'est pas une variable d'état et que l'écriture du flux sous cette forme présente un caractère empirique. De plus, on sait que la relation entre la teneur en eau et les variables d'état h ou ϕ_L n'est pas univoque, et que cette opération ne peut être faite sans préciser le sens de l'évolution des variables qui conditionne cette relation. Cette formulation est en revanche commode dans la pratique, car la teneur en eau est fréquemment la seule grandeur mesurable, aussi aurons nous à l'employer par la suite.

Cette nouvelle formulation peut se déduire par exemple de III.22, en écrivant :

$$\frac{\partial \phi_L}{\partial x} = \left. \frac{\partial \phi_L}{\partial \theta} \right|_T \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (\text{III.25})$$

Cette écriture suppose que la relation entre ϕ_L et θ soit parfaitement définie, ce qui est réalisé dès lors que l'hypothèse d'équilibre local est admise et qu'un sens d'évolution des grandeurs est défini. La valeur de la dérivée $\partial \phi_L / \partial \theta$ peut être calculée à partir de l'isotherme de sorption à l'équilibre obtenu pour le même sens d'évolution. On peut alors écrire d'après (III.22) :

$$J = - \left[\frac{K_L}{g} + D_o (\eta_o - \theta) \tau \rho_{vs} \cdot \frac{M}{\rho_L R T} \cdot h \right] \cdot \left. \frac{\partial \phi_L}{\partial \theta} \right|_T \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (\text{III.26})$$

qui est la forme :

$$J = -\rho_L D_\theta \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (\text{III.27})$$

Le nouveau coefficient de diffusion global D_θ s'exprime en fonction des autres coefficients de transfert :

$$D_\theta = \left[\frac{K_L}{\rho_L g} + D_o (\eta_o - \theta) z \cdot \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \frac{M}{\rho_L RT} \cdot h \right] \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial \theta} \Big|_T \quad (\text{III.28})$$

L'équation (III.27) peut aussi être dérivée de (III.23) en écrivant, compte tenu de la relation d'équilibre :

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_T \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

Alors, (III.23) devient :

$$J = - D_h \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_T \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

mettant en évidence le lien entre les coefficients globaux D_h et D_θ :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_T \cdot D_h \quad (\text{III.29})$$

De même, D_θ est lié à K par :

$$D_\theta = \frac{\partial \phi_L}{\partial \theta} \Big|_T \cdot \frac{K}{\rho_L g}$$

et D_h à K par :

$$\rho_{vs} D_h = \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{K}{g} \quad (\text{III.30})$$

Notons que tous les coefficients de transfert globaux que nous avons définis (D_h , K et D_θ) sont à température donnée, des fonctions de l'état du milieu défini par ϕ_L ou θ , dans la mesure où ces grandeurs sont liées par une relation donnée. D'autre part, on peut séparer dans chacun d'eux, sous réserve de la validité des lois de transfert dans chacune des phases, un terme représentant le transfert de la vapeur et un terme représentant celui du liquide.

$$D_h = D_{hV} + D_{hL}$$

$$K = K_V + K_L \quad (\text{III.31})$$

$$D_\theta = D_{\theta V} + D_{\theta L}$$

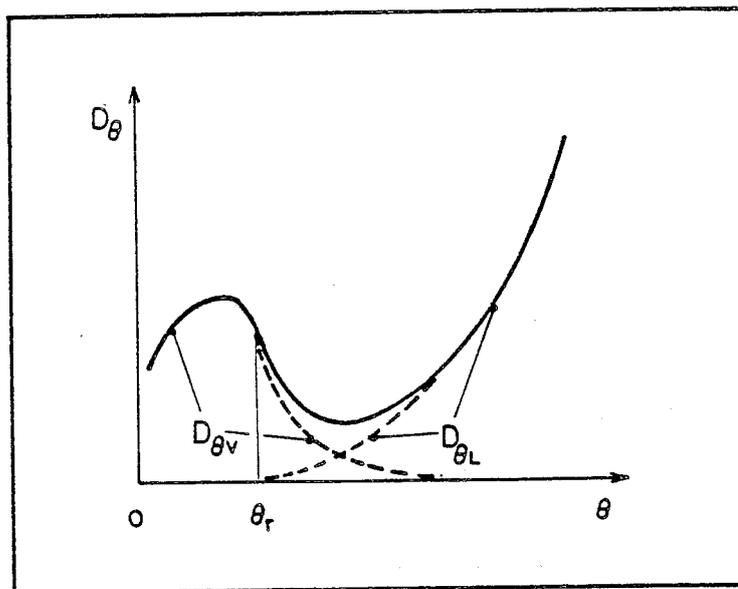


Figure III.9 : EVOLUTION DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT $D_{\theta L}$, $D_{\theta V}$ ET D_{θ}

Enfin, les contributions de chacune des phases aux coefficients de transfert globaux sont étudiées, notamment par DEVRIES [80, 82], qui distingue, en ce qui concerne les sols, trois zones de teneur en eau (fig. III.9). Aux fortes teneurs en eau, la part due au liquide est nettement prépondérante. Aux teneurs en eau moyennes les coefficients $D_{\theta V}$ et $D_{\theta L}$ sont du même ordre de grandeur. La perméabilité du liquide K_L s'annule pour une teneur en eau critique θ_r qui représente la rupture de continuité de la phase liquide. Aux teneurs en eau inférieures à θ_r la diffusivité globale D_{θ} s'identifie à $D_{\theta V}$, qui présente selon DE VRIES un maximum dans les sols. Bien entendu, la validité de ces caractéristiques est à réexaminer dans le cas d'un matériau comportant des micropores et des mésopores, comme nous le ferons au chapitre suivant.

3.5. L'équation de conservation et les équations globales

Nous allons exprimer le bilan de masse global dans un élément de volume représentatif cylindrique supposé de volume unité et de génératrices ayant la direction du flux macroscopique. La masse d'eau qu'il contient se décompose en une masse de liquide $\rho_L \theta$ et une masse de vapeur :

$$\rho_V (\eta_0 - \theta) = \rho_S (\eta_0 - \theta)h$$

Cette dernière est toujours négligeable dans l'hypothèse d'équilibre local, puisque la masse volumique du liquide ρ_L est supérieure d'un facteur d'au moins 10^4 à la masse volumique de la vapeur saturante. Le rapport de ces deux teneurs en eau est :

$$\frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \frac{(\eta_0 - \theta)}{\theta} \cdot h$$

Dans les états très secs, θ tend vers 0 ainsi que h , mais pour le matériau que nous étudions, leur rapport reste fini comme le montre la figure (II.7) du chapitre II. Conservant cependant, en toute rigueur, les deux termes de la masse d'eau par unité de volume, le bilan de masse d'un élément de volume s'écrit :

$$\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} [\rho_L \theta + \rho_{vs} (\eta_0 - \theta) h] = 0 \quad (\text{III.32})$$

L'expression (III.27) du flux global permet de formuler l'équation du transfert faisant intervenir le gradient de la variable θ :

$$\frac{\partial}{\partial x} (D_\theta \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}) = \frac{\partial}{\partial t} [\theta + \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} (\eta_0 - \theta) h] \quad (\text{III.33})$$

Si l'on néglige la part de masse due à la vapeur, cette équation prend la forme d'une équation de diffusion non linéaire en θ :

$$\frac{\partial}{\partial x} (D_\theta \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{III.34})$$

L'expression du flux en h (III.23) permet, de son côté d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial x} (D_h \cdot \frac{\partial h}{\partial x}) = \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} \cdot \frac{\partial}{\partial t} [\theta + \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} (\eta_0 - \theta) h]$$

Remarquons qu'en raison de la relation d'équilibre :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial h} \Big|_T \cdot \frac{\partial h}{\partial t}$$

Alors :

$$\frac{\partial}{\partial x} (D_h \cdot \frac{\partial h}{\partial x}) = \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} \left[\frac{\partial \theta}{\partial h} \Big|_T \cdot \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \frac{\partial}{\partial t} [(\eta_0 - \theta) \cdot h] \right]$$

Ou plus simplement, en négligeant la masse de vapeur dans l'unité de volume :

$$\frac{\partial}{\partial x} (D_h \cdot \frac{\partial h}{\partial x}) = \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial h} \Big|_T \cdot \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{III.35})$$

équation qui ne fait intervenir que les dérivées spatiale et temporelle de h .

4. TRANSFERTS ISOTHERMES EN L'ABSENCE D'EQUILIBRE LOCAL

L'écriture d'équations de transfert excluant l'hypothèse d'équilibre local peut être, dans une première catégorie de problèmes, imposée par la nature même du milieu poreux étudié. Nous évoquerons ce cas et son traitement en premier lieu, mais sans retenir pour la suite l'approche qui en résulte. D'autre part, plus fondamentalement, l'hypothèse d'équilibre local a été remise en cause dans son principe même dans un but de généralité, et quelque soit le milieu étudié, par la thermodynamique des processus irréversibles.

4.1. Les lits de particules microporeuses

Dans l'étude des réacteurs chimiques, on est amené à étudier les transferts dans un milieu constitué de particules de catalyseur dont les pores ont des dimensions de l'ordre de quelques Angström, généralement homogène. Chaque particule a une dimension de l'ordre du millimètre, et on trouve donc entre elles des espaces du même ordre de grandeur. Le fluide est condensable ou non, et peut être formé de plusieurs constituants réagissant

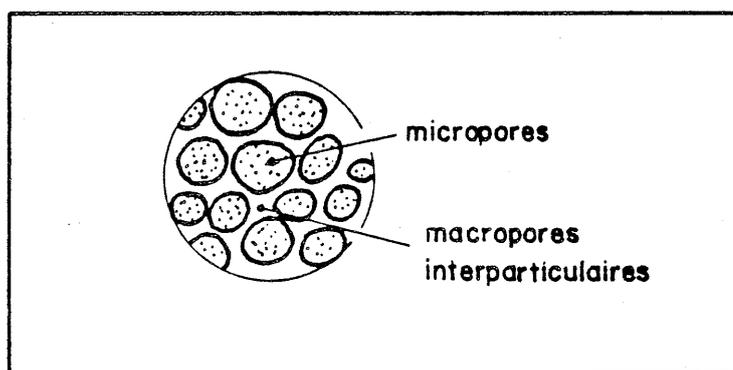


Figure III.10 : MILIEU A DOUBLE POROSITE

entre eux dans le catalyseur. On a affaire ici à un milieu comportant deux porosités de dimensions sans commune mesure et très nettement séparées. Du point de vue du transfert d'une phase vapeur, les micropores du catalyseur sont le siège de l'effusion, cependant que dans les macropores interparticulaires a lieu la diffusion moléculaire ou l'écoulement visqueux de la vapeur. Nous sommes ici dans le cas déjà signalé au paragraphe 3.3 d'une concentration dans l'espace des pores les plus fins. La définition du volume élémentaire représentatif pose dans ce type de milieu un problème particulier. Si l'on veut définir

correctement le catalyseur, il faut adopter un volume petit par rapport aux particules, mais pour représenter les transferts à l'échelle de la colonne de catalyse, il faut adopter un volume contenant un nombre suffisant de particules. Il s'ensuit des difficultés dans la macroscopisation des équations, examinées par WHITAKER [102, 103]. Partant d'équations du type FICK à l'échelle microscopique, on aboutit à des équations macroscopiques qui n'ont pas cette forme. On peut résoudre le problème en modélisant séparément les transferts dans les macropores, à l'aide d'équations de diffusion moléculaire ou de transport visqueux, et les transferts par effusion dans chacune des particules poreuses. Une loi, empirique ou non, gouvernant l'échange de masse entre macropores et particules doit être adjointe à ces équations.

Nous sommes ici dans un cas de non équilibre local dans l'élément de volume intégrant plusieurs particules, parce que la valeur moyenne d'une grandeur intensive, telle que la concentration de vapeur, est dépourvue de sens physique, étant donné qu'elle masque des différences locales importantes entre les macropores et les pores des particules. Il n'est pas possible ici de définir l'état d'une phase à l'échelle d'un élément de volume contenant plusieurs particules. Le non équilibre résulte aussi d'un coefficient de diffusion très différent suivant que dans l'élément de volume représentatif, on se place en un point d'une particule, ou en un point des espaces interparticulaires.

Il ne nous paraît pas pertinent d'aborder les transferts dans le mortier étudié sous cet angle. Il suffit en effet d'examiner les courbes de répartition de volume poreux (chapitre II, fig. II.3) de ce matériau pour constater qu'on n'a pas affaire à deux classes de pores très distinctes, mais à une répartition continue des dimensions de pores sur une très large gamme. En second lieu, nous n'avons pas de raison de penser que tous les pores siège d'effusion sont concentrés dans des régions délimitées dans l'espace, le reste étant occupé par des macropores. Ajoutons enfin que la frontière entre pores où se produit la diffusion moléculaire et ceux où a lieu l'effusion ne peut être fixée sans arbitraire, comme on l'a montré au paragraphe 1.3.

4.2. Cas général. Taux de changement de phase

Dans les développements qui suivent, nous admettons encore qu'une loi de transfert applicable à l'échelle macroscopique gouverne les flux dans chacune des phases, supposées toutes deux continues. Nous abandonnons en revanche l'hypothèse d'équilibre local, en supposant qu'au sein de l'élément de volume représentatif, les états de chacune des deux phases ne sont plus liés entre eux par la relation d'équilibre. On se prive ainsi de la Loi de KELVIN et de la relation entre les variables d'état, potentiel ou pression relative, et la teneur en eau. Mais il s'agit d'un abandon partiel, car on suppose que dans le volume élémentaire représentatif, il est toujours possible de définir l'état de chacune des phases. L'état thermodynamique de la phase condensée, qui comprend à la fois le liquide capillaire et la phase adsorbée, est défini par le potentiel ϕ_L , qui reste, dans la phase capillaire, identique à la pression p_L . L'état de la phase vapeur est quant à lui parfaitement défini par la pression relative h , puisque nous travaillons à température donnée. A cette pression relative reste associé le potentiel thermodynamique ϕ_V , qui s'exprime, en supposant que la vapeur est un constituant d'un mélange de gaz parfaits :

$$\phi_V = \frac{p_L RT}{M} \cdot \text{Log } h \quad (\text{III.36})$$

La condition abandonnée est simplement l'égalité $\phi_L = \phi_V$ qu'explique la Loi de KELVIN.

Définissons ici deux grandeurs qui nous seront utiles par la suite. L'état de la phase condensée peut se définir par son potentiel ϕ_L , auquel est lié, pour un sens d'évolution donné, une teneur en liquide θ . Une troisième variable peut aussi définir cet état, la pression de vapeur qui régnerait au contact de la phase condensée dans les conditions de l'équilibre. Nous la noterons h_E , et elle est liée au potentiel de la phase liquide par :

$$\phi_L = \frac{p_L RT}{M} \cdot \text{Log } h_E \quad (\text{III.37})$$

En ce qui concerne la vapeur, on peut de même compléter la définition de son état en ajoutant aux grandeurs ϕ_V et h , la teneur en eau qu'aurait le matériau à l'équilibre, pour un sens d'évolution donné, dans l'état défini par h ou ϕ_V . Nous la noterons θ_E et sa valeur en fonction de h ou ϕ_V est fournie par l'isotherme de sorption établi à l'équilibre, pour une évolution identique. La grandeur θ_E n'est pas, cependant, une grandeur d'état au sens thermodynamique puisqu'elle est liée à un matériau et à une évolution donnés.

La distinction des flux dans chacune des phases est maintenant essentielle pour établir les équations du transfert hors équilibre local. Nous supposons que, dans chacune des phases les flux restent gouvernés par des lois du type DARCY et FICK:

$$J_L = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.17})$$

$$J_V = - D_{hV} \rho_{Vs} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.37})$$

On peut ici s'affranchir de l'hypothèse que le transfert de la vapeur est uniquement dû à la diffusion moléculaire, en supposant que le coefficient macroscopique D_{hV} intègre la contribution de l'effusion dans les pores fins.

La conservation de la masse doit être écrite pour chacune des phases, en tenant compte d'un terme d'échange, qui dans le cas qui nous intéresse par la suite, sera un terme de condensation. Le bilan des masses dans l'élément de volume représentatif unitaire s'écrit :

$$\rho_L \frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial J_L}{\partial x} + \mathcal{E} \quad (\text{III.38})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\eta_0 - \theta) \rho_{Vs} h] = - \frac{\partial J_V}{\partial x} - \mathcal{E} \quad (\text{III.39})$$

\mathcal{E} représente la masse qui dans l'unité de volume et pendant une durée unitaire, passe de la phase vapeur à la phase liquide. C'est le *taux de changement phase*, ou pour ce qui nous concernera par la suite, le *taux de condensation*. Ce terme n'a jamais été explicité au paragraphe précédent car dans l'hypothèse de l'équilibre local, on suppose que sa valeur n'est gouvernée que par la nécessité de satisfaire instantanément la relation d'équilibre. Si en effet,

on additionne les équations (III.38) et (III.39) on élimine le taux de changement de phase et on retrouve l'équation de conservation globale (III.32) du paragraphe précédent. Mais avec cette différence essentielle que les variables θ et h ne sont plus maintenant liées par la relation d'équilibre.

Il apparaît ainsi que la description d'un état local de déséquilibre nécessite l'utilisation de deux variables au lieu d'une. Une équation supplémentaire est donc nécessaire, et elle consistera à exprimer la loi de changement de phase.

4.3. Expressions du taux de changement de phase

L'approche du non équilibre local se différencie essentiellement de la précédente en ce sens que l'échange de matière entre les deux phases n'y est plus considéré comme un processus secondaire, commandé par les équations de transfert et de conservation de chacune des phases, mais au contraire, est gouverné par sa propre loi et possède sa propre cinétique. Le taux de changement de phase est alors proportionnel à un facteur exprimant le degré de déséquilibre entre les phases dans l'élément de volume représentatif. Nous exposons ici deux expressions du taux de changement de phase.

a) La formulation de la thermodynamique des processus irréversibles

La thermodynamique des processus irréversibles [94] est une théorie qui permet, entre autre, d'aborder de façon très générale le problème des processus de transfert de matière et de chaleur en milieu poreux. Elle aboutit de façon générale à des relations, linéaires sous certaines conditions, entre les flux généralisés et les forces thermodynamiques. Le bilan d'entropie de l'élément de volume représentatif permet de dégager avec précision l'expression de ces flux et de ces forces thermodynamiques. L'écriture de relations linéaires conduit à définir divers coefficients phénoménologiques [100]. Les lois de transfert du type FOURIER et FICK découlent alors d'une analyse rationnelle.

Nous n'exposons pas ici cette théorie, nous contentant d'en retenir l'expression du taux de changement de phase. Celui-ci est proportionnel à la force thermodynamique en jeu dans le changement de phase, qui s'exprime comme la différence des potentiels thermodynamiques des deux phases, supposées à la même température [100] :

$$\mathcal{C} = \frac{L_{rr}}{T} \cdot (g_v - g_L) \quad (\text{III.40})$$

L'expression de g_v a été établie au chapitre I (formule I.1) :

$$g_v = \frac{RT}{M} \cdot (f(\tau) + \text{Log } p_v) = \frac{RT}{M} \cdot (f(\tau) + \text{Log } (h \cdot p_{vs}))$$

g_L peut s'exprimer à l'aide de la variable h_E introduite au paragraphe précédent :

$$g_L = \frac{RT}{M} \cdot (f(\tau) + \text{Log } (h_E \cdot p_{vs}))$$

d'où

$$\mathcal{C} = \frac{R}{M} \cdot L_{rr} \cdot \text{Log } \frac{h}{h_E} \quad (\text{III.41})$$

Le coefficient phénoménologique de changement de phase L_{rr} est considéré par BENET [100] comme fonction essentiellement de la teneur en eau du milieu. Notons à nouveau que cette expression suppose un équilibre local partiel, puisque la température est la même pour les deux phases.

L'expression (III.41) pose un problème lorsque l'une des grandeurs h ou h_E s'annule, l'un des potentiels g_v ou g_L devenant infini. Ce cas peut se produire notamment lorsqu'on procède à la condensation dans un matériau initialement totalement sec. Ce cas sort du cadre où la relation du changement de phase est linéaire, limitée aux déséquilibres relativement faibles [100]. Nous proposons pour traiter ce type de cas, une autre formulation du taux de condensation.

b) La formulation d'ECKERT

ECKERT [95] admet que le taux d'échange de masse par unité d'aire interfaciale est proportionnel à l'écart des concentrations massiques

de la vapeur entre l'interface et la phase gazeuse, en un point éloigné. Tenant compte d'une aire interfaciale fonction de la teneur en eau, on peut écrire, en ce qui concerne un milieu poreux :

$$\mathcal{C} = \lambda_h (\rho_V - \rho_{VE}) = \lambda_h \rho_{VS} (h - h_E) \quad (\text{III.42})$$

le coefficient d'échange λ_h étant fonction de la teneur en eau.

La formulation (III.41) se ramène à (III.42) dans le cas des faibles déséquilibres ($h \simeq h_E$), avec cette différence que (III.42) fait apparaître le taux de changement de phase comme proportionnel à la concentration de la vapeur saturante ρ_{VS} , ce qui ne ressort pas explicitement de (III.41).

Il convient toutefois de noter que ECKERT ne se place pas dans le cas d'un milieu poreux où la phase liquide est susceptible d'être dans un état autre que l'état libre où $\rho_{VE} = \rho_{VS}$, et envisage la résistance à l'échange de masse comme le résultat de la diffusion moléculaire au voisinage de l'interface.

On peut aussi aboutir à la formulation (III.42) en se référant à l'image moléculaire des interfaces (chapitre I, 1-1). Dans le cas du non-équilibre, le nombre de molécules de vapeur captées par unité de temps et d'aire interfaciale est $A \cdot p_V$. De son côté, le nombre des molécules qui échappent à la phase condensée par agitation thermique peut s'exprimer par référence à l'état d'équilibre fictif défini par p_{VE} :

$$B \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} = A p_{VE}$$

Le bilan de l'échange de masse, $A(\rho_V - \rho_{VE})$, est de la forme III.42.

Cependant, l'explication d'une résistance significative au changement de phase en termes d'échange moléculaire à l'interface apparaît fort peu vraisemblable si l'on se réfère à l'évaluation de DE BOER [4] des flux de molécules échangés. De façon générale l'origine physique d'un déséquilibre significatif entre les états des phases est difficile à situer, et la thermodynamique des processus irréversibles ne semble pas apporter sur ce point d'éclaircissement. On peut avancer l'hypothèse d'un écart de température entre

l'interface et le reste du milieu, en raison de la chaleur latente de changement de phase, mais il paraît peu vraisemblable qu'un écart appréciable sur des distances microscopiques soit compatible avec la conduction de la chaleur. Si l'on en croit DE BOER, on ne peut justifier l'existence d'une adsorption non instantanée qu'en faisant appel au processus de diffusion de la vapeur vers l'interface à travers les capillaires. Dans ces conditions le problème de l'équilibre ne peut être traité indépendamment de celui du transfert au sein de l'élément de volume représentatif. Tout déséquilibre local serait ainsi du type que nous avons évoqué au paragraphe 4.1 à propos des lits de particules microporeuses.

5. PRESENTATION GENERALE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Nous allons aborder dans les deux chapitres suivants l'étude expérimentale de phénomènes de transfert supposés isothermes dans le mortier de ciment. L'inventaire que nous venons de faire des divers processus physiques élémentaires en jeu montre à l'évidence que les coefficients de transfert macroscopiques calculables à partir de l'expérience masquent une réalité microscopique fort complexe, même si l'on se limite à l'hypothèse de l'isothermie. La notion même de coefficient de transfert doit être employée avec précautions, l'étude des facteurs qui font varier ces coefficients est à mener sans préjugé hatif, de même que le passage de la connaissance des lois physiques fondamentales à leur manifestation à l'échelle macroscopique. C'est ce que nous tentons partiellement dans la suite.

5.1. Conditions expérimentales et essais réalisés

Il nous faut noter dès maintenant que le nombre de paramètres accessibles à la mesure dans les conditions expérimentales que nous avons mises en oeuvre est fort limité en regard de la complexité des phénomènes en jeu. Nous ne disposons en effet, dans nos expériences de transfert, que de la mesure en fonction du temps et de l'espace de la teneur en eau du matériau, avec de plus une précision médiocre et une forte dispersion due à l'hétérogénéité du matériau. La connaissance des isothermes de sorption acquise dans les conditions de l'équilibre au chapitre II apportera un complément indispensable, mais sujet à incertitude concernant sa validité dans les conditions dynamiques. L'hypothèse d'équilibre local ne pourra être testée expérimentalement, puisque nous ne disposons pas de mesures indépendantes de l'état de chacune des phases.

Les essais ont tous été menés dans des conditions où il est raisonnable d'admettre que le transfert se produit à température constante, et dans une seule direction macroscopique x .

Dans une première série d'expériences une éprouvette initialement sèche, est soumise à une imbibition par contact de sa face $x = 0$ avec de l'eau liquide. Cet essai a été réalisé pour 5 températures entre 20°C et 55°C .

Le second type d'essais consiste à balayer l'extrémité $x = 0$ d'une éprouvette initialement sèche par un courant d'air saturé d'humidité. Ces expériences d'humidification par condensation ont été menées aux températures de 30°C et 55°C . En complément, des essais équivalents ont été faits sur des éprouvettes préalablement humidifiées, à 30°C .

5.2. Constatation fondamentale et démarche adoptée

La figure III.11 illustre clairement la distance qui sépare l'évolution du profil de teneur en eau dans l'un et l'autre type d'expérience, tant en ce qui concerne la quantité globale d'eau absorbée à un instant donné que sa répartition en fonction de l'abscisse.

La question à laquelle nous tenterons de répondre dans les deux chapitres qui suivent est la suivante : la différence de comportement observée peut elle s'expliquer en faisant appel seulement aux conditions à la limite imposées sur la face d'origine dans chacun des deux cas, ou faut-il au contraire admettre que la nature des processus physiques en jeu dans le matériau lui-même diffère dans les deux types d'expérience ?

Dans le chapitre IV, nous calculerons à partir des expériences d'imbibition, le coefficient de transfert global D_0 et son évolution en fonction de la teneur en eau. Puis, en nous fondant sur l'hypothèse d'équilibre local, nous tenterons par application de trois modèles simples le passage des lois microscopiques du transfert aux comportements macroscopiques, nous appuyant sur la connaissance acquise au chapitre II de la structure poreuse du matériau et des modes de condensation de l'eau. En examinant l'adéquation de chacun des modèles aux résultats expérimentaux, nous pourrions aboutir à une conception

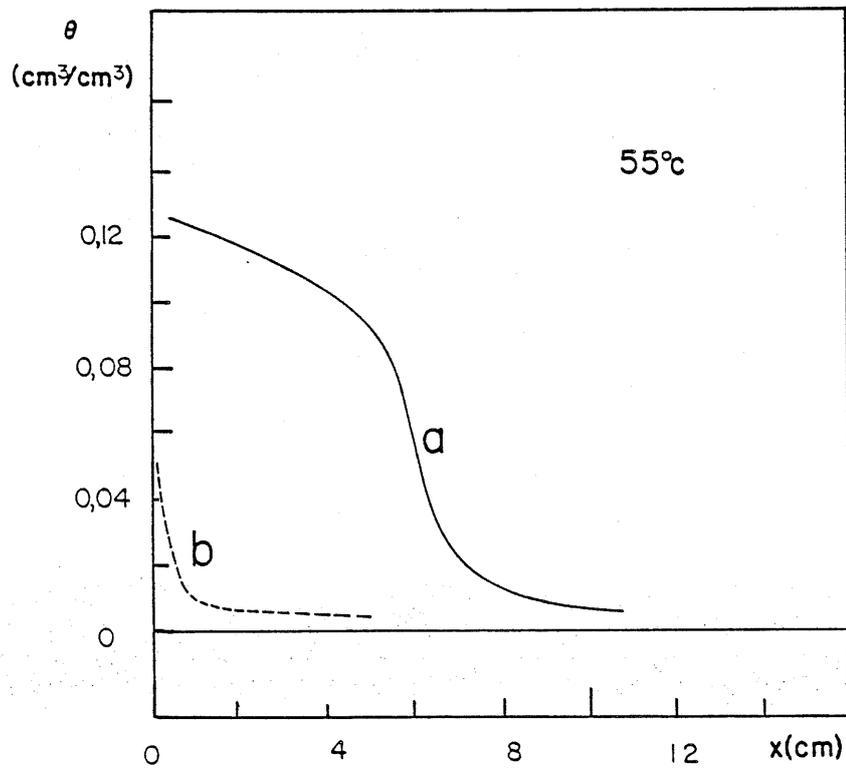
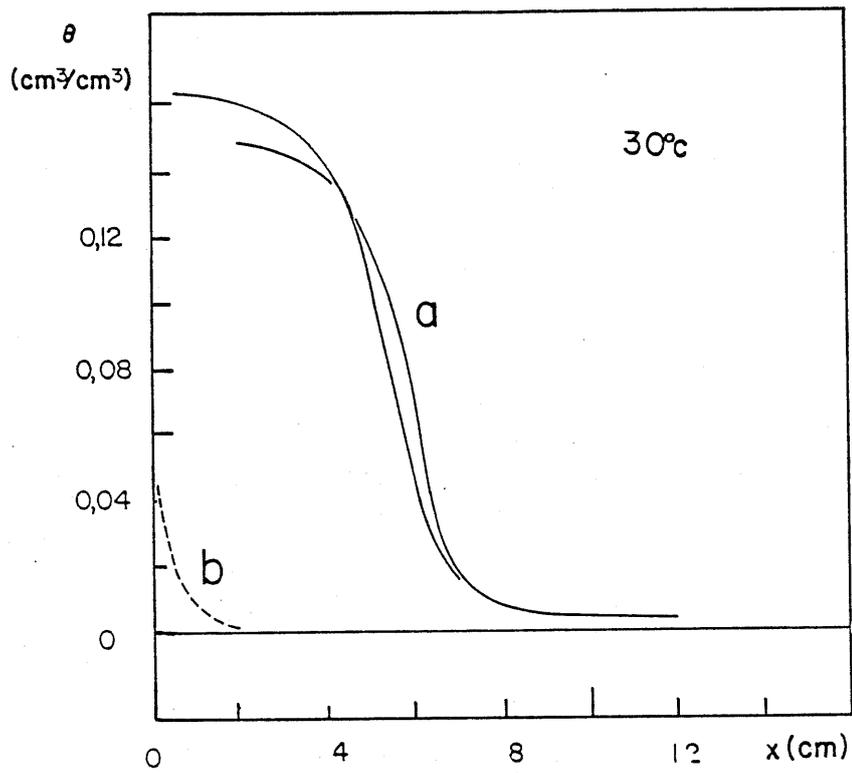


Figure III.11 : PROFILS DE TENEUR EN EAU EXPERIMENTAUX A L'INSTANT 100 HEURES.

a : imbibition

b : humidification par condensation

vraisemblable de la localisation de l'eau dans le matériau et des rôles respectifs de chaque phase dans le processus de transfert pour ce type d'expérience.

Dans le chapitre V, après avoir examiné les conditions à l'interface et leurs conséquences dans les essais d'humidification par condensation de vapeur, et conclu qu'elles ne suffisent pas à expliquer le comportement observé, nous rechercherons dans les mécanismes microscopiques du transfert au sein du matériau l'explication du phénomène. Nous serons conduit à émettre l'hypothèse d'un transfert hors équilibre dans ce second type d'expériences.

C H A P I T R E I V

ETUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE DE L'IMBIBITION ISOTHERME DU MORTIER

1. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.1. Description sommaire des essais

Nous renvoyons à l'annexe VI la description détaillée des dispositifs expérimentaux et des méthodes de mesure, ne retenant ici que ce qui est indispensable à l'évaluation de la qualité des résultats et à leur interprétation.

Neuf essais d'imbibition de mortier ont été réalisés dans des conditions qui diffèrent par plusieurs aspects. Donnons en premier lieu ce qui est commun à toutes les expériences.

Elles ont été pratiquées sur des éprouvettes de forme parallélépipédique, initialement séchées à l'étuve dans les conditions exposées au chapitre II (1.2), de sorte qu'elles peuvent être considérées, à l'instant du début de l'expérience, comme dans l'état que nous avons appelé "état sec" jusqu'ici. L'apport d'eau a été réalisé de façon à obtenir au mieux un écoulement dont la direction, x , est celle de la plus grande dimension de l'éprouvette. La section $x = 0$ mise au contact de l'eau liquide a été préalablement grattée à la toile émeri afin d'éviter l'effet d'une éventuelle altération superficielle lors du séchage. Durant l'expérience, l'éprouvette est placée dans un boîtier ventilé dont la température est uniformisée et régulée.

La teneur en eau dans différentes sections de l'éprouvette est mesurée en fonction du temps au cours de l'imbibition, par méthode gammamétrique. L'annexe VI est consacrée au principe et à la mise en oeuvre de la méthode, ainsi qu'à la description des appareillages utilisés. Nous ne retiendrons ici que quelques points nécessaires à l'interprétation des résultats. La mesure de la teneur en eau en cours d'expérience doit être faite dans des sections précises préalablement choisies dans lesquelles des mesures gammamétriques sur éprouvette sèche doivent être conduites avant le début de l'imbibition. Par teneur en eau dans une section, il faut entendre en fait une moyen-

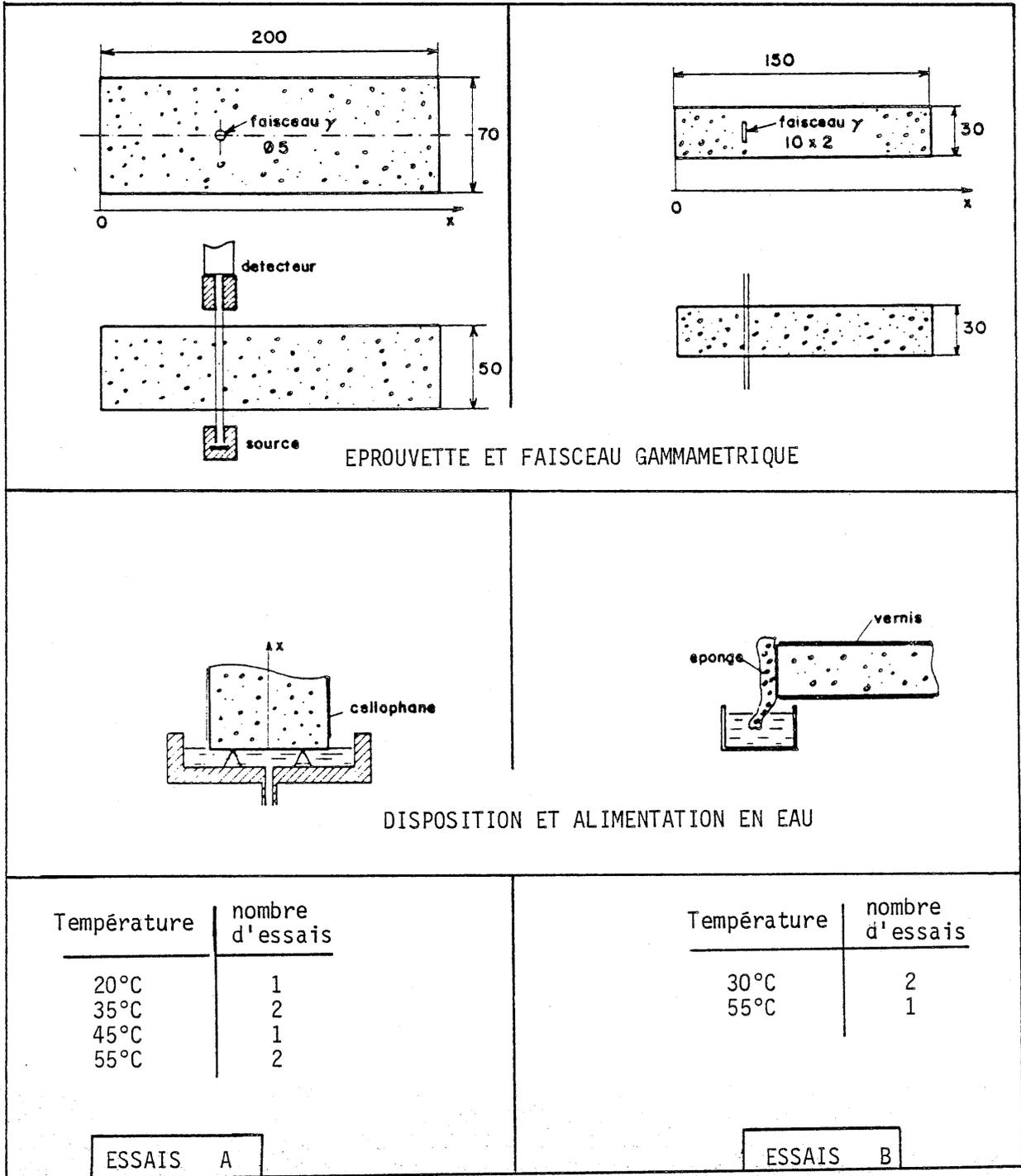


Figure IV.1 : ESSAIS D'IMBIBITION

ne dans le volume de matériau traversé par le faisceau dont l'épaisseur n'est pas négligeable (fig. IV.1). Afin d'explorer plusieurs sections, la source radioactive et le détecteur montés sur un chariot sont placés successivement aux différents points de mesure sélectionnés. Chaque mesure demande un temps de comptage non négligeable, d'autant plus long que la précision exigée est grande. Le protocole de mesure doit donc être établi et modifié en cours d'expérience en fonction de la vitesse d'évolution du processus étudié, de façon à concilier au mieux l'obtention d'une précision suffisante sur chaque mesure et la nécessité de suivre l'évolution du phénomène. Il en résulte que le nombre de mesures qu'il est possible d'acquérir durant un essai est limité par la méthode même. La durée totale de chaque essai a évolué entre 8 et 15 jours. Le nombre total de sections de mesures a varié entre 10 et 20, le temps de comptage en chaque point a été choisi de 200 à 500 secondes en début d'imbibition où l'évolution est la plus rapide et de 1000 à 2000 secondes en fin d'essai. Enfin, la théorie de la mesure gammamétrique permet d'évaluer partiellement une incertitude sur la teneur en eau, comme on le montre en annexe VI, incertitude dont nous ferons usage dans l'interprétation des résultats.

Examinons maintenant les différences entre les deux séries d'expériences, que nous appellerons respectivement *essais A* et *essais B*. Aucune de ces différences ne porte sur le principe, mais certaines d'entre elles pourront cependant apporter des éléments d'explication de certaines divergences observées.

Les *essais A* ont été réalisés sur des éprouvettes de section 50 x 70 mm et de longueur 20 cm (fig. IV.1). Le faisceau de rayons γ est de section circulaire, de diamètre 5 mm, il traverse l'épaisseur 50 mm de matériau. La longueur de l'éprouvette qui définit la direction d'écoulement x est verticale. La base alimentée en eau, $x = 0$, repose dans un bac où le niveau d'eau est régulé par burette de Mariotte, de façon à effleurer la surface libre. Les faces latérales de l'éprouvette sont prémunies contre l'évaporation de la condensation au contact de l'air environnant au moyen d'une feuille de cellophane. Les températures d'essai adoptées pour cette série sont 20°C, 35°C, 45°C et 55°C. Les essais à 35°C et 55°C ont fait l'objet de deux répétitions.

Dans la série des *essais B*, l'éprouvette a une section 30 x 30 mm et une longueur de 15 cm. Le dispositif gammamétrique, le boîtier isotherme et l'ensemble de pilotage sont différents de ceux des *essais A*. (voir annexe VI). Le faisceau gammamétrique est cette fois de section rectangulaire, de dimension 2 x 10 mm, ce qui permet tout à la fois une meilleure définition de l'abscisse de mesure (fig. IV.1) et le balayage par le faisceau d'une part plus grande de la section de mesure. L'éprouvette est cette fois disposée horizontalement. Son alimentation en eau est assurée en appliquant sur sa section une éponge humide. Les parois latérales sont imperméabilisées de façon plus efficace par application d'un vernis. Mais il est possible que cette méthode présente en revanche l'inconvénient de faire obstacle à l'évacuation de l'air chassé par l'imbibition.

Nous avons souligné au chapitre III (1.a) l'importance d'une hypothèse faite dans toutes nos interprétations : l'air est dans tout le matériau à la pression atmosphérique. Concernant l'isolation des parois latérales de l'éprouvette, nous sommes donc partagés entre le risque de laisser place à un certain échange avec l'air environnant l'éprouvette et celui de faire obstacle à l'évacuation de l'air du matériau. Les *essais* de la série B ont été réalisés à 30°C en deux répétitions, et à 55°C (cet *essai* n'ayant cependant duré que 48 heures).

1.2. Mise en forme des résultats. Profil-type

A l'issue d'un *essai*, nous disposons de mesures de la teneur en eau aux différentes sections de mesure adoptées et en différents instants: $\theta(x, t)$. Nous allons procéder à une mise en forme de cet ensemble de données en ayant en vue l'utilisation qu'il est possible d'en faire.

Lorsqu'on ne dispose que de mesures de teneur en eau, et si l'on s'abstient de faire appel à d'autres éléments, on constate que parmi les diverses équations du transfert énumérées au chapitre III, seule l'équation globale

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{III.34})$$

se prête à l'exploitation directe de données portant sur la seule variable θ . Dans un premier temps, nous nous contenterons d'une interprétation se limitant strictement aux résultats expérimentaux, qui consistera donc à examiner la validité de cette équation et à évaluer les variations avec la teneur en eau du coefficient de diffusion D_{θ} .

Rappelons que les fondements de cette équation sont l'hypothèse d'équilibre local, et l'hypothèse d'un effet négligeable du champ de pesanteur.

Le moment est venu d'examiner si la pesanteur peut avoir une influence sur l'imbibition, dans la disposition verticale des éprouvettes adoptée dans les essais A. La pesanteur intervient dans l'équation de DARCY :

$$J_L = -\rho_L K_L \frac{\partial H}{\partial x} \quad (\text{III.16})$$

par l'intermédiaire du terme z de la charge hydraulique :

$$H = \frac{P_L}{\rho_L g} + z$$

L'impact de la pesanteur se traduit par les variations de l'altitude z le long de l'éprouvette, qui dans les essais A est comprise entre 0 et 20 cm. Les variations de la pression du liquide P_L ne sont pas directement mesurées, mais une évaluation peut en être faite à partir de la relation potentiel-teneur en eau établie expérimentalement au chapitre II. Cette relation n'est certes pas a priori applicable sans réserves au cours du processus d'imbibition, mais elle permet d'évaluer les limites de variation de la pression P_L (identique au potentiel ϕ_L) pour les valeurs de teneur en eau observées. La fig. II.8 permet, en se limitant au seuil de condensation capillaire de situer les valeurs de P_L entre 0 et -500 bars, ce qui représente pour le terme $P_L / \rho_L g$ de la charge hydraulique des valeurs de 0 à $-5 \cdot 10^5$ cm, sans commune mesure avec les différences d'altitude. Il est donc exclu que le gradient de charge hydraulique dû à la pesanteur puisse être comparable au gradient dû à la pression capillaire, et nous poursuivrons l'interprétation en négligeant la pesanteur et sur la base de l'équation (III.34).

Cette équation de diffusion non linéaire possède des solutions qui s'expriment à l'aide de la variable de BOLTZMAN ([56], annexe V) :

$$u = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

lorsque le milieu est illimité dans le sens des $x > 0$ et lorsque les conditions initiales aux limites suivantes sont réalisées :

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0 \quad \text{en } x = 0 \quad \text{pour tout } t \quad (u = 0) \\ \theta &= \theta_i \quad \text{en tout } x > 0 \quad \text{à } t = 0 \quad (u = \infty) \end{aligned}$$

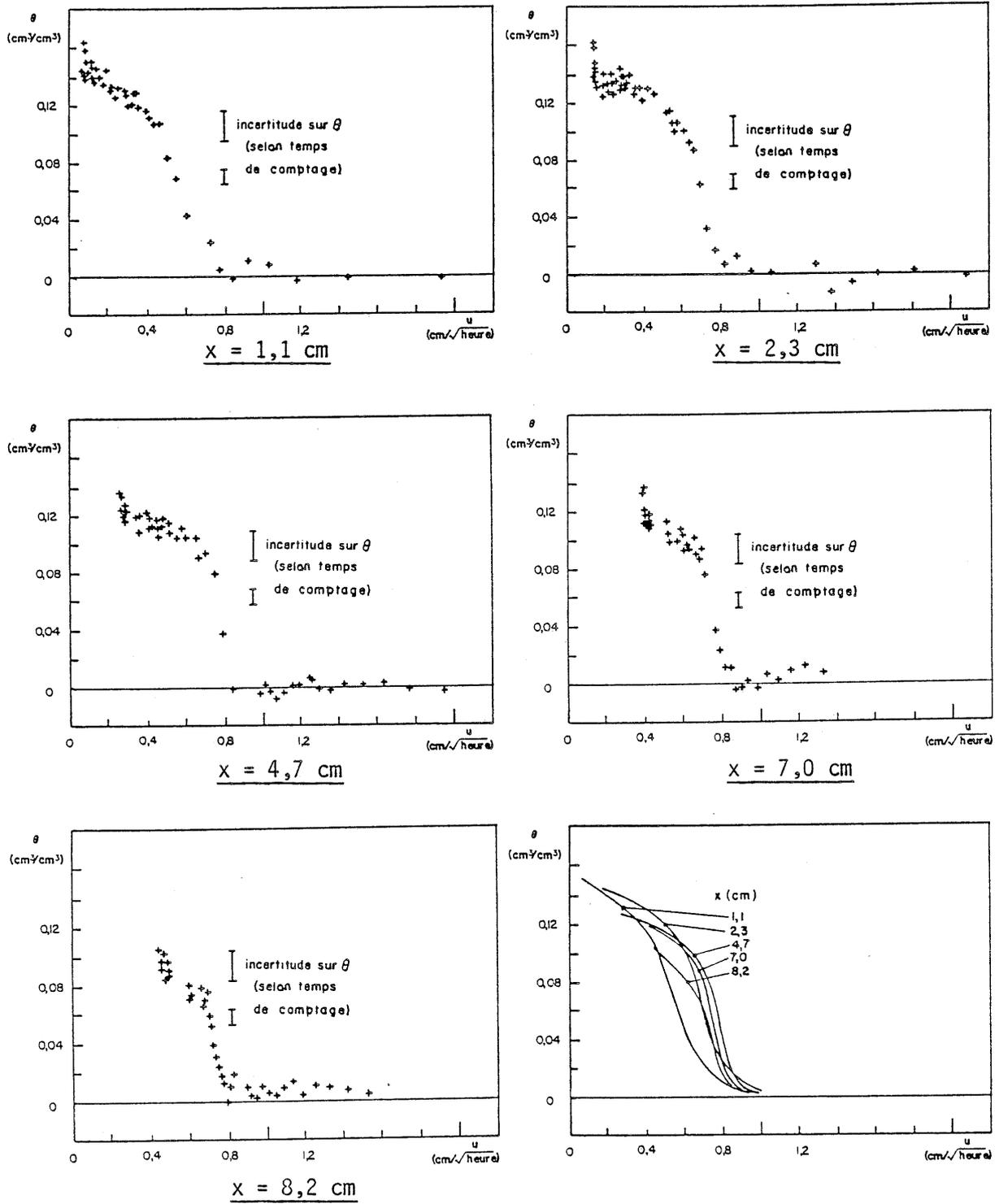


Figure IV.2 : RELATION $\theta = f(u)$ PAR SECTION (essai A, 35°C).

La seconde de ces conditions est réalisée, avec une teneur en eau initiale nulle. En ce qui concerne la condition à l'origine $x = 0$, l'application d'eau à la pression atmosphérique doit permettre de saturer le matériau instantanément. On ne peut cependant le vérifier expérimentalement, car la teneur en eau dans la section $x = 0$ ne peut être mesurée avec un faisceau d'épaisseur non nulle. Une indication sur la teneur en eau près de l'origine est fournie par la première section de mesure, située selon la série d'essai à 1 cm ou 4 mm de l'origine.

Nous présenterons donc les résultats à l'aide de la variable de BOLTZMAN u , en vue d'examiner si l'évolution de la teneur en eau peut être mise sous la forme $\theta = f(u)$. La fig. (IV.2) montre, sur l'exemple d'un essai de la série A réalisé à 35°C, les graphiques $\theta = f(u)$ tracés à partir des mesures faites dans différentes sections. On observe que si l'allure de la courbe diffère un peu d'une section à l'autre, ces différences ne peuvent être reliées de façon significative à la position de la section dans l'éprouvette. Nous les attribuerons plutôt à un effet de l'hétérogénéité du matériau qu'à une déviation significative par rapport à une loi unique $\theta = f(u)$. On peut conclure de ces observations que, à la précision de nos mesures de teneur en eau, et compte tenu des effets d'hétérogénéité du matériau, une loi d'évolution $\theta = f(u)$ représente de façon satisfaisante l'ensemble des données expérimentales relatives à un essai. Nous appellerons *profil-type* la courbe $\theta(u)$ obtenue. Elle peut en effet s'interpréter comme la répartition spatiale $\theta(x)$ de la teneur en eau au bout d'une durée unité.

Une réserve doit être apportée cependant à cette conclusion pour les essais réalisés à 45°C et 55°C.

On observe pour ces températures des évolutions $\theta(u)$ pour les abscisses les plus éloignées significativement différentes de celles qui résultent des sections les plus proches (fig. IV.3). En même temps, une stagnation de la teneur en eau à partir d'une certaine durée d'expérience est observée dans les sections les plus proches. Ceci suggère que ces phénomènes sont dus à une perturbation de l'apport d'eau à l'origine. Toutefois, une défaillance significative de la loi $\theta = f(u)$ pour des raisons que nous analyserons ultérieurement ne peut être écartée a priori. Dans l'immédiat, nous retiendrons le profil-type obtenu en ne conservant que les points de mesure non perturbés correspondant au début de l'essai.

Les données expérimentales relatives à l'ensemble des mesures retenues fournissent un nuage de points dont un exemple est donné sur la fig. IV.4. La dispersion des points observée, pour une valeur de u donnée est supérieure à l'évaluation de l'incertitude sur la teneur en eau due à la mesure gammamétrique (annexe VI). En effet, elle intègre aussi un effet d'hétérogénéité de l'éprouvette. De ce nuage, nous tirons par lissage manuel une courbe qui est retenue par la suite comme profil-type pour un essai donné.

1.3. Examen des profils-types

Les profils-types relatifs à chacun des essais sont rassemblés sur la figure IV.5, qui appelle plusieurs observations.

La reproductibilité du profil-type pour une même température d'essai, quand elle peut être observée, n'est pas parfaitement satisfaisante, ce qui semble indiquer que les propriétés du mortier peuvent varier assez sensiblement d'une éprouvette à l'autre.

La comparaison des essais B et A pour les températures voisines de 30°C et 35°C d'une part, et pour la température de 55°C d'autre part, met en évidence des différences d'allure entre les profils-type apparemment significatives. L'hypothèse d'un effet de la pesanteur dans les essais A a été écartée précédemment. Nous avons par ailleurs, noté que le mode d'imperméabilisation des faces latérales, différent dans les essais A et B, peut avoir une influence sur l'évacuation de l'air du matériau. Des études portant sur les sols [132, 133] ont montré que la compression d'air en cours d'imbibition a un effet sensible sur l'allure des profils de teneur en eau. Une telle explication nous paraît peu plausible dans le cas du mortier. En effet, l'écart possible de la pression d'air dans le matériau par rapport à la pression atmosphérique risque peu vraisemblablement d'être d'un ordre de grandeur capable de modifier appréciablement la pression capillaire dans une partie importante de l'éprouvette. Celle-ci peut en effet atteindre, au seuil de condensation capillaire l'ordre de grandeur de -500 bars, comme nous l'avons montré précédemment. Reste, pour expliquer les divergences entre essais A et B, l'hypothèse d'un effet de la composition du mortier. Bien que toutes les éprouvettes utilisées aient été fabriquées conformément à la norme relative au mortier normal, on ne peut exclure des différences d'échantillonnage dues à la taille des moules utilisés, ou au liant employé.

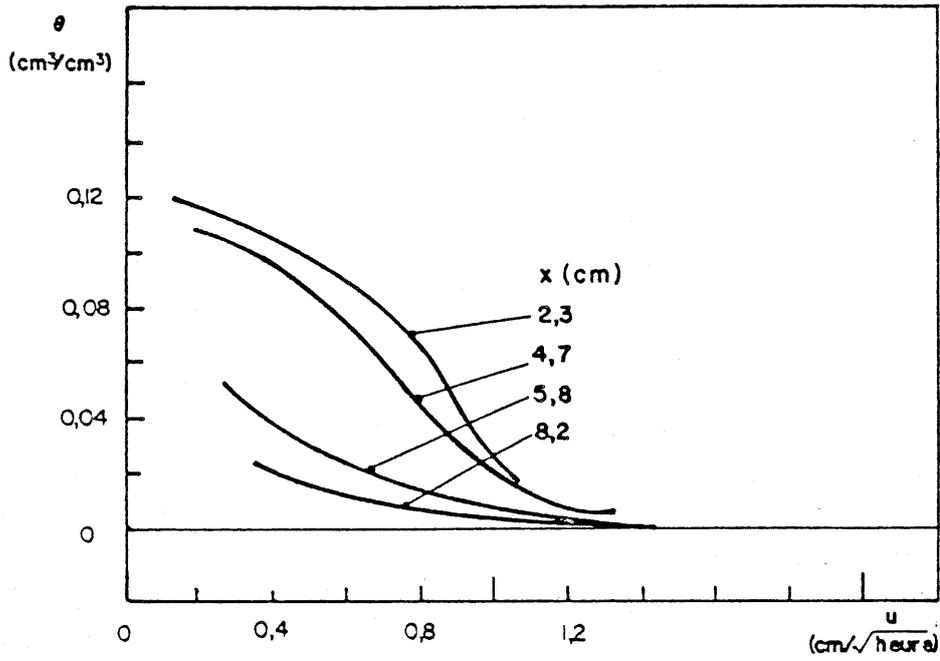


Figure IV.3 : RELATION $\theta = f(u)$ PAR SECTION
(essai A, 55°C)

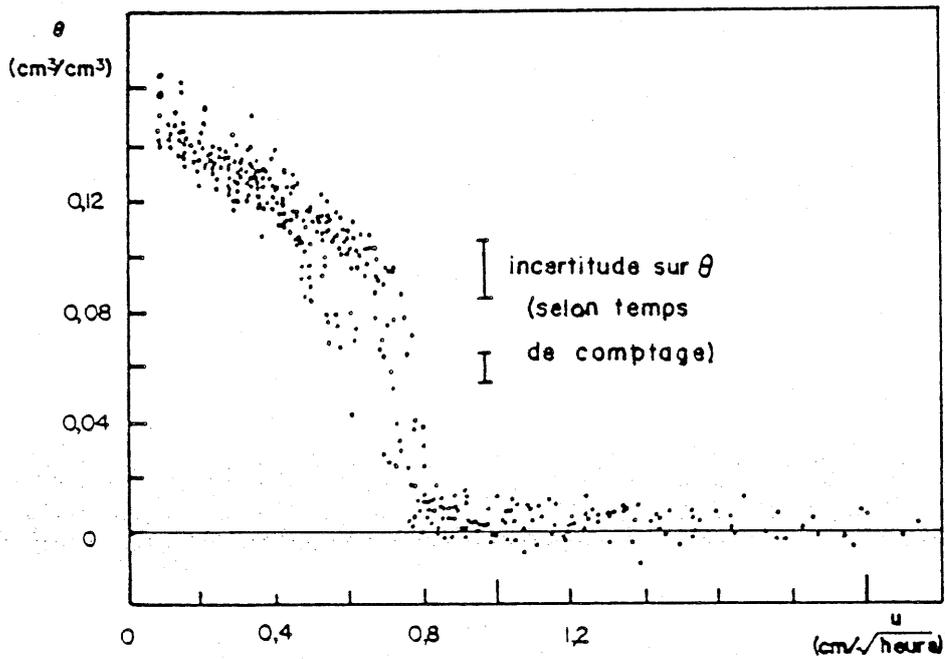
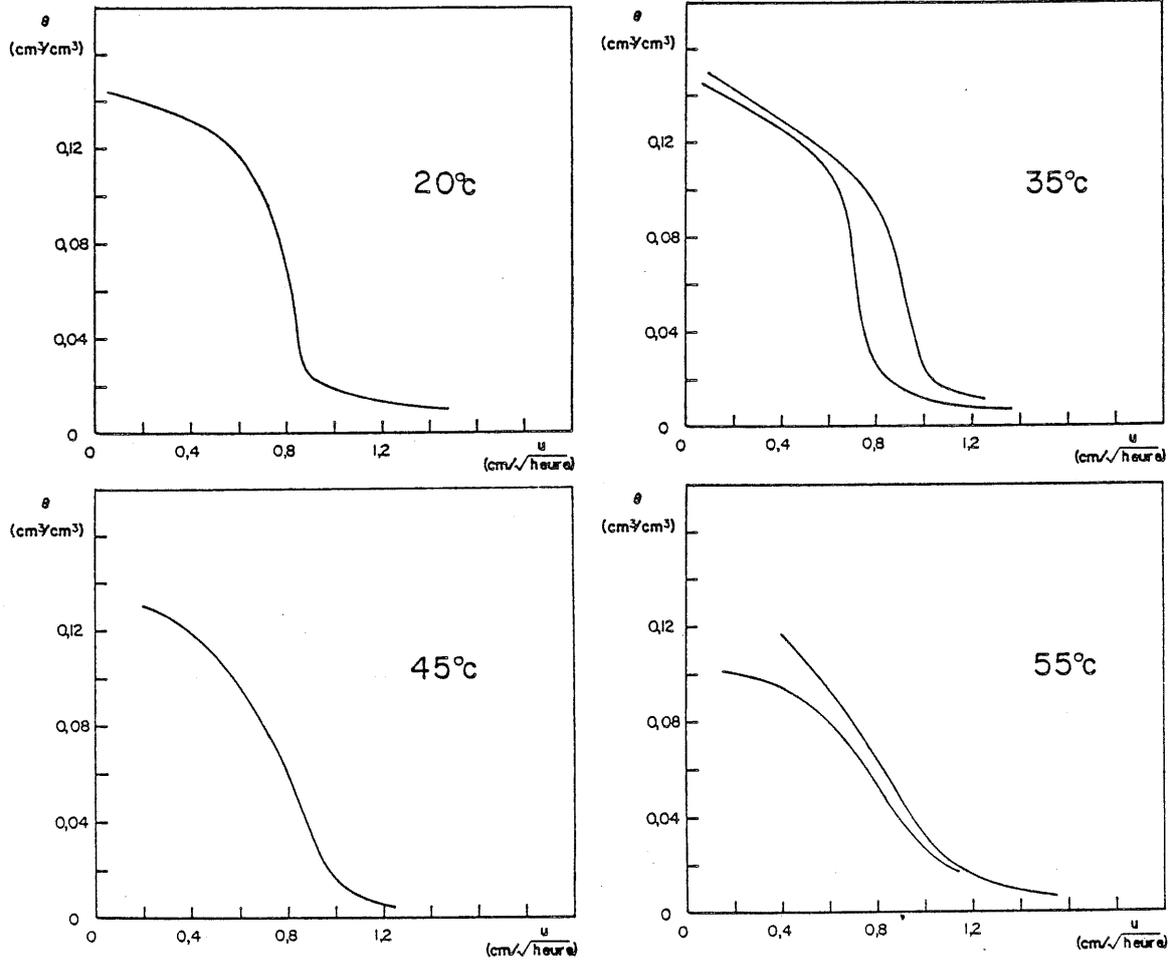
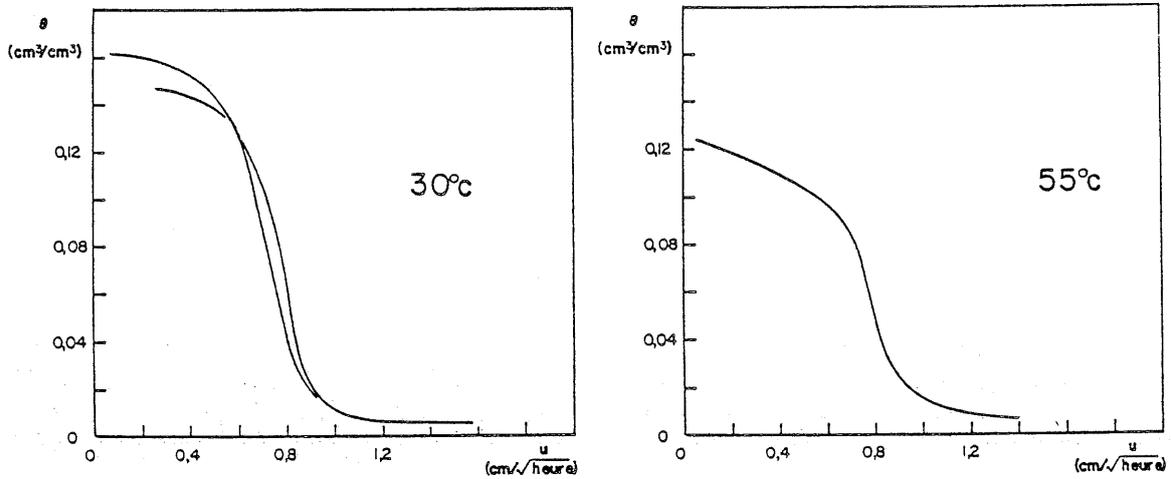


Figure IV.4 : RELATION $\theta = f(u)$ POUR L'ENSEMBLE DES SECTIONS
(Essai A, 35°C)



ESSAIS A



ESSAIS B

Figure IV.5 : PROFILS-TYPE EXPERIMENTAUX

Reste à examiner l'effet de la température d'essai sur l'allure du profil-type. Compte-tenu des remarques précédentes, nous nous appuyerons principalement sur la comparaison entre eux des essais A. La forme du profil-type est affectée de façon semble-t-il assez significative par la température. La teneur en eau atteinte au voisinage de l'origine est proche de la saturation, telle que nous l'avons évaluée au chapitre II (1.4), $\theta = 0,167$, pour les températures d'essai de 20 et 35°C. Elle s'en écarte aux températures de 45 et 55°C, atteignant une valeur mal définie de l'ordre de 0,12. Le profil présente une zone de forte pente que l'on peut qualifier de front raide à la température de 20°C, mais cette caractéristique s'estompe aux températures d'essai plus élevées, pour disparaître pratiquement à 55°C. La comparaison des essais B entre eux fait apparaître qualitativement les mêmes caractéristiques.

1.4. Calcul du coefficient de diffusion D_θ

On montre en annexe V que lorsque les conditions sont réunies pour que l'équation (III.34) possède une solution de la forme $\theta(u)$, le coefficient de diffusion D_θ fonction de la teneur en eau peut se calculer à partir du profil-type $\theta(u)$:

$$D_\theta(\theta) = - \frac{1}{2 \cdot \frac{d\theta}{du}(\theta)} \cdot \int_{\mathcal{Y}=\theta_i}^{\mathcal{Y}=\theta} u(\mathcal{Y}) d\mathcal{Y} \quad (\text{IV.2})$$

L'application de cette formule nécessite le calcul de l'intégrale et de la pente représentées sur la figure (IV.6). Un problème se pose visiblement pour le calcul de D_θ aux valeurs de la teneur en eau proches de θ_i , qui nécessite de bien connaître l'allure du raccordement du profil-type à l'axe $\theta = \theta_i$; celui-ci peut à priori se faire brutalement, tangentiellement, ou de manière asymptotique. L'examen de la figure IV.4 montre à l'évidence que les points expérimentaux ne permettent pas de préciser l'allure du raccordement de façon objective. Le calcul de la diffusivité n'est donc guère possible, sans interpréter abusivement les données, pour les teneurs en eau inférieures à $0,02 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Il reste entaché d'une incertitude sans doute importante pour les teneurs en eau entre $0,02$ et $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, zone hors de laquelle on peut estimer que l'intégrale et la pente nécessaires au calcul sont définies correctement par le profil-type expérimental.

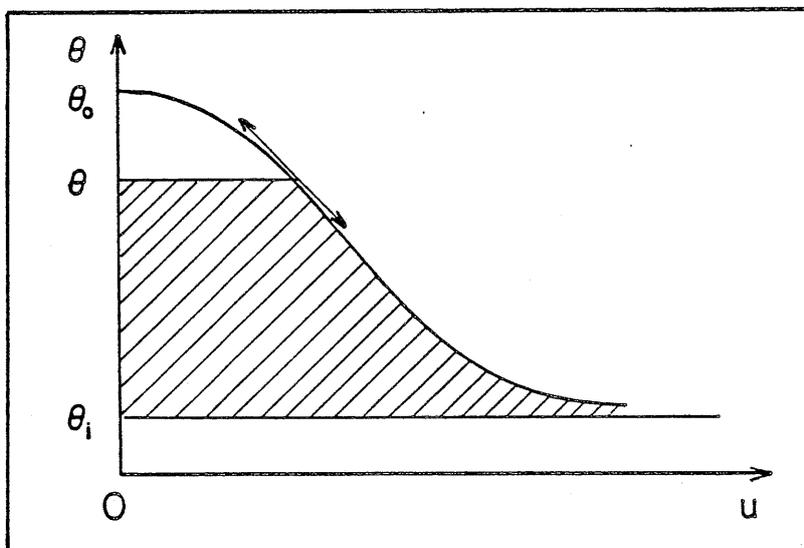


Figure IV.6 : CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

Les variations de la diffusivité D_{θ} avec la teneur en eau, obtenues pour chacun des essais à partir des profils-type de la figure IV.5, sont représentés figure IV.7. Les graphiques confirment les conséquences importantes de l'allure du profil-type sur les valeurs de D_{θ} obtenues notamment aux faibles teneurs en eau.

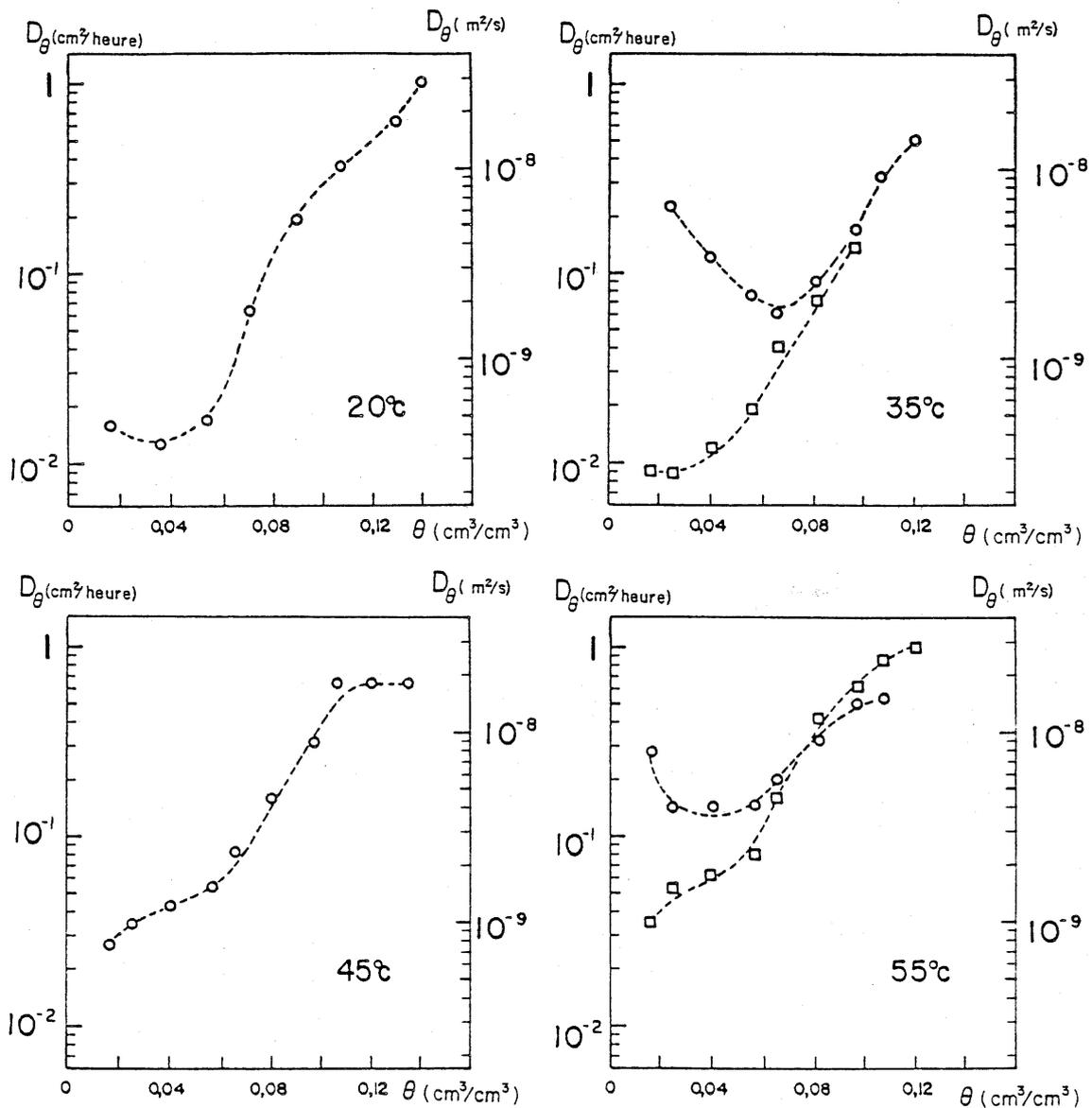


Figure IV.7 : COEFFICIENT DE DIFFUSION D_θ CALCULE A PARTIR DES PROFILS-TYPE EXPERIMENTAUX

Lorsque deux essais à même température sont disponibles, on observe aux plus faibles teneurs en eau des valeurs pouvant différer par un facteur 10. La concordance entre deux essais devient en général satisfaisante pour les teneurs en eau supérieures à $0,05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Les divergences d'estimation de la diffusivité entre deux essais rendent délicate la discussion de l'influence de la température. La tendance qui se dégage de façon générale de la comparaison des données issues des essais A entre eux est la suivante : l'influence de la température sur D_θ est plus sensible aux teneurs en eau comprises entre 0 et $0,06 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ environ qu'au delà. L'effet présumé de la température est représenté sur la fig. IV.8 où sont données les courbes $D_\theta(\theta)$ pour l'ensemble des essais A, établies, lorsque deux essais sont disponibles, par prise de moyenne géométrique des valeurs de D_θ pour une même teneur en eau. Bien entendu, la reproductibilité des profils-type ne permet pas d'attribuer à cette représentation de l'effet de la température toute l'objectivité souhaitable. Nous l'avons cependant prise pour base dans les interprétations physiques qui suivent faute de mieux, et compte tenu qu'elles sont cohérentes, comme nous allons le voir, avec certains aspects de la théorie.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par PERRIN [124, 125] au moyen d'expériences comparables aux notre et portant sur le même matériau. L'ordre de grandeur et l'évolution avec la teneur en eau du coefficient D_θ auxquels il parvient sont proches de nos propres évaluations. Cependant, PERRIN ne décèle pas d'influence significative de la température.

2. ANALYSE DANS L'HYPOTHESE DES FLUX EN PARALLELE

Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus dans le paragraphe précédent sont les seules qu'on puisse tirer de l'utilisation exclusive des données issues des essais d'imbibition par apport de liquide. Les éléments d'interprétation que nous présentons maintenant exigent de faire appel à des données supplémentaires, et notamment à la connaissance de la relation entre potentiel et teneur en eau, ou des isothermes de sorption du matériau.

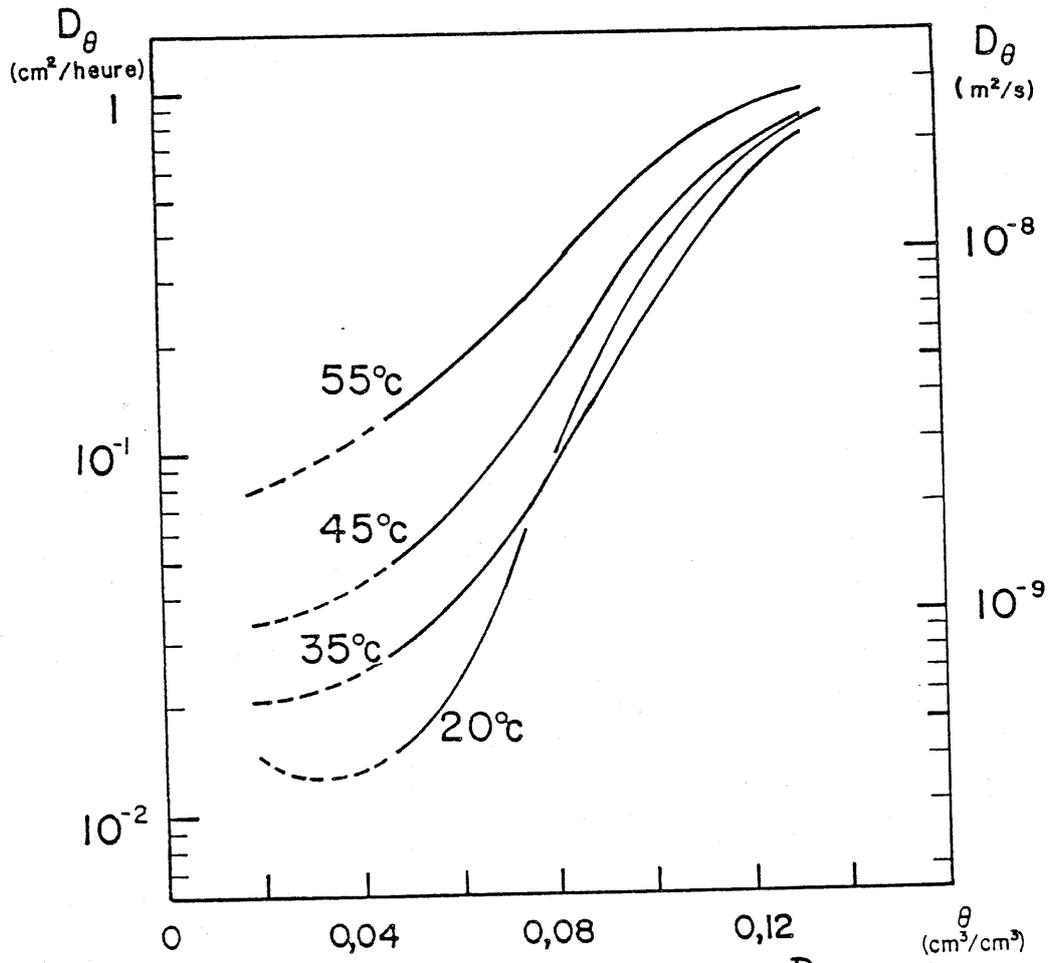


Figure IV.8 : COEFFICIENT DE DIFFUSION D_θ EXPERIMENTAL
(ensemble des essais A)

Ces relations ont été étudiées expérimentalement au chapitre II, mais dans des conditions qui ne sont pas celles des expériences d'imbibition par apport de liquide. Le sens d'évolution est cependant le même dans les deux cas puisqu'il s'agit du passage d'un échantillon, ou d'un élément de volume de l'éprouvette, de l'état sec à un état humide par valeurs constamment croissantes de la teneur en eau. Mais l'analyse du chapitre III (2.4) concernant les processus complexes d'invasion capillaire nous a montré que ce n'était pas nécessairement un argument suffisant pour exclure une différence de comportement de la teneur en eau en fonction du potentiel. Nous fondons donc les réflexions qui suivent sur deux hypothèses : 1 - la relation entre potentiel et teneur en eau au cours de l'imbibition est identique à celle qui a été établie expérimentalement au chapitre II. 2 - L'équilibre local entre phases est réalisé instantanément, hypothèse vraisemblable, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

2.1. Part du flux de vapeur dans le transfert

Par *hypothèse des flux en parallèle* nous entendons que le flux dans la phase gazeuse résulte de la pure diffusion moléculaire et que le flux dans la phase liquide est gouverné par la Loi de DARCY, avec éventuellement une perméabilité nulle dans un certain domaine. Nous excluons donc pour l'instant l'existence d'une phase liquide discontinue contribuant au transfert de la vapeur. Dans ces conditions, le coefficient de diffusion global se décompose :

$$D_{\theta} = D_{\theta V} + D_{\theta L} \quad (\text{III.31})$$

L'évaluation de la part $D_{\theta V}$ due au flux de vapeur peut être faite, en admettant de plus que la diffusion est essentiellement moléculaire, en notant que, d'après (III.15) :

$$J_V = - D_0 (\eta_0 - \theta) \tau \rho_{vs} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.15})$$

En utilisant la relation d'équilibre entre h et θ satisfaite instantanément :

$$J_V = - D_0 (\eta_0 - \theta) \tau \rho_{vs} \cdot \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_T \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

D'où l'on déduit l'expression de $D_{\theta V}$:

$$D_{\theta V} = D_0 (\eta_0 - \theta) \tau \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_T \quad (\text{IV.3})$$

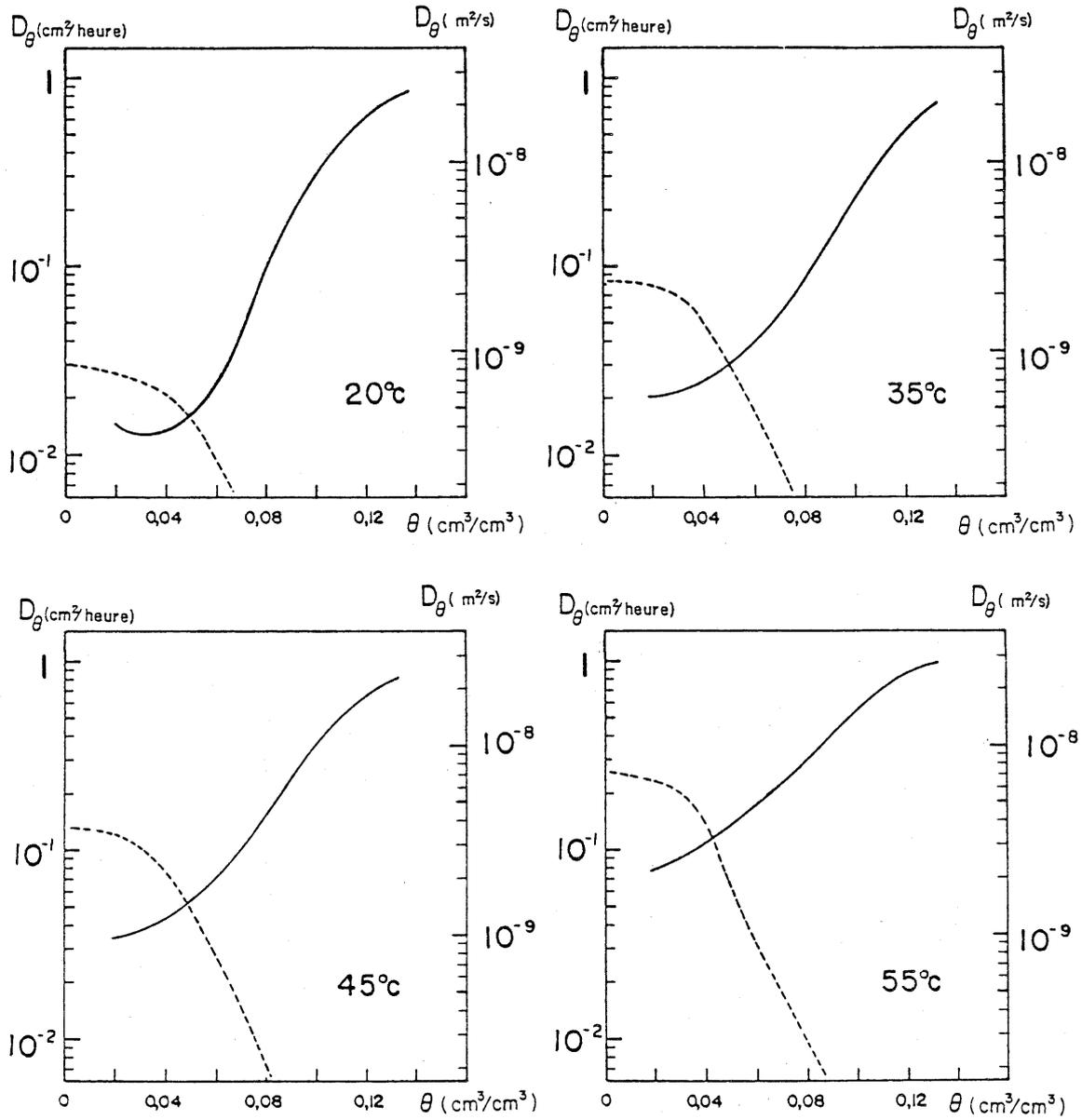


Figure IV.9 : COMPARAISON DU COEFFICIENT EXPERIMENTAL D_θ (en trait continu) ET DU COEFFICIENT ESTIME $D_{\theta v}$ (en tirets)

Les valeurs de D_0 et ρ_{vs} figurent dans la table numérique, la porosité η_0 a été précédemment évaluée à $0,167 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Le facteur de tortuosité est fréquemment considéré comme fonction de la teneur en eau. Faute de moyen objectif d'estimation de ces variations, nous avons ici adopté une valeur constante de 0,5, représentative des évaluations courantes dans la littérature. Le facteur $\partial h/\partial \theta|_T$ a été calculé graphiquement à l'aide des figures II.6 ou II.7 qui fournissent pour chaque température les relations $h(\theta)$ ou $\phi(\theta)$. On note que le facteur qui varie le plus sensiblement avec la température dans (IV.3) est la masse volumique de la vapeur saturante ρ_{vs} , multipliée par environ 6 entre 20 et 55°C.

Cette évaluation du coefficient de diffusion de la vapeur $D_{\theta v}$ est portée sur la figure IV.9, comparée aux valeurs calculées du coefficient de diffusion global D_θ déterminé expérimentalement ci-dessus. Nous observons que $D_{\theta v}$ est proche de D_θ aux faibles teneurs en eau, inférieures à $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Bien qu'il faille rappeler ici les incertitudes qui pèsent sur la détermination expérimentale de D_θ , cette observation s'interprète de façon cohérente si l'on se souvient que le seuil de condensation capillaire avait été estimé au chapitre II, voisin de la teneur en eau $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Aux teneurs en eau inférieures, on serait ainsi dans un domaine où la continuité de la phase liquide, qui se limite à l'eau adsorbée, n'est pas établie, et où par conséquent le seul flux de masse est celui de la vapeur. Au delà d'une teneur en eau de l'ordre de $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, le coefficient global D_θ croît sensiblement, cependant que $D_{\theta v}$ diminue rapidement, devenant très inférieur à D_θ et bientôt négligeable, aux teneurs en eau de l'ordre de $0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. C'est le domaine où, dans l'hypothèse des flux en parallèle le flux de liquide prend progressivement le pas sur le flux de vapeur, devenant largement prépondérant dès la teneur en eau de $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Ces éléments sont conformes aux grandes lignes de l'analyse du coefficient de diffusion D_θ présentée à la fin du paragraphe 3.4 du chapitre III. Une étude plus approfondie va cependant nous conduire à réexaminer l'hypothèse des flux en parallèle.

2.2. Etude des coefficients de perméabilité

Le coefficient de perméabilité globale défini par la formule (III.24) peut être calculé à partir du coefficient de diffusion global D_θ , à l'aide de la formule (III.30) :

$$D_\theta = \frac{K}{\rho_L g} \cdot \left. \frac{\partial \phi_L}{\partial \theta} \right|_\tau \quad (\text{III.30})$$

dès lors qu'on a adopté une relation $\phi_L(\theta)$. Les valeurs de la perméabilité globale K , calculées à partir des valeurs de D_θ précédemment déterminées sur la base de l'expérience, et de la relation $\phi_L(\theta)$ établie au chapitre II, sont représentées sur la figure IV.10, pour l'ensemble des essais A.

Dans l'hypothèse des flux en parallèle, la perméabilité globale K comporte un terme dû au flux de la vapeur, et un terme dû au flux du liquide :

$$K = K_V + K_L \quad (\text{III.31})$$

Pour calculer la perméabilité due au liquide K_L à partir du coefficient de diffusion global D_θ évalué expérimentalement, on peut écrire :

$$D_{\theta L} = D_\theta - D_{\theta V}$$

Nous avons montré au paragraphe précédent comment évaluer $D_{\theta V}$ en supposant la diffusion de vapeur essentiellement moléculaire, ce qui permet d'accéder à $D_{\theta L}$. Bien entendu, le calcul n'est fondé que lorsque D_θ et $D_{\theta V}$ ne sont pas trop voisins. Comme il ressort de la figure IV.9, ce n'est pratiquement possible que pour $\theta > 0,05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. La perméabilité K_L se calcule à partir de $D_{\theta L}$ par :

$$K_L = D_{\theta L} \cdot \frac{\rho_L g}{\left. \frac{\partial \phi_L}{\partial \theta} \right|_\tau} \quad (\text{IV.4})$$

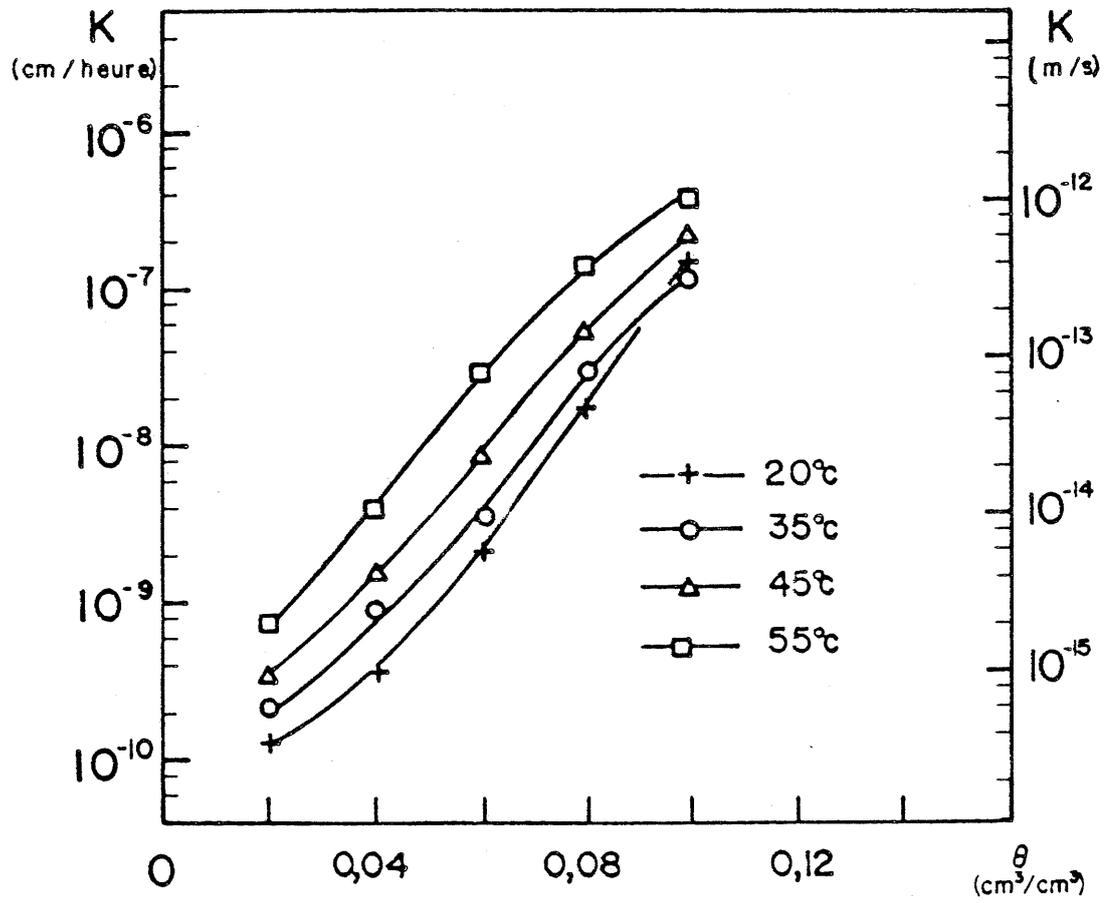


Figure IV.10 : PERMEABILITE GLOBALE EXPERIMENTALE

L'évaluation de K_L ainsi faite est représentée sur la figure IV.11, en fonction de la teneur en eau et pour les différentes températures d'essai. Selon la conception classique exposée au paragraphe 3.3 du chapitre III, le coefficient K_L doit varier, pour une teneur en eau donnée, en fonction inverse de la viscosité cinématique ν du liquide. Celle-ci, se trouve divisée par un facteur de l'ordre de 2 entre les températures d'essai extrêmes de 20°C et 55°C. La figure (IV.11) fait apparaître un rapport sensiblement plus grand entre les valeurs correspondantes de K_L , tout au moins aux teneurs en eau inférieures à $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Pour confirmer ce point, remarquons que le produit $K_L \cdot \nu$ devrait être sensiblement indépendant de la température, à teneur en eau donnée. Prenant pour référence les valeurs à 20°C, on peut exprimer ce fait ainsi : le coefficient

$$A = \frac{K_L(\theta, T) \cdot \nu(T)}{K_L(\theta, 20^\circ\text{C}) \cdot \nu(20^\circ\text{C})}$$

doit, selon les prévisions du modèle classique, rester voisin de 1. La figure IV.12 représente les valeurs de A en fonction de la température pour les teneurs en eau 0,06 ; 0,08 et $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. La valeur ne reste voisine de l'unité que pour la teneur en eau $\theta = 0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, et croît avec la température pour les teneurs en eau inférieures, pouvant atteindre la valeur 7,5.

En résumé, la variation du coefficient de perméabilité K_L , à teneur en eau donnée, comme l'inverse de la viscosité cinématique s'avère assez mal vérifiée. Notons que cette divergence avec l'hypothèse des flux en parallèle ne peut être attribuée unilatéralement à la qualité médiocre des valeurs expérimentales du coefficient D_θ ou la relation potentiel-teneur en eau. Nos évaluations de la perméabilité K_L portent en effet sur le domaine des teneurs en eau moyennes, dans lequel ces deux éléments sont connus expérimentalement avec une précision satisfaisante. Plusieurs auteurs [76 à 79] ont fait une constatation comparable pour certains sols. Mais leurs études portent sur la perméabilité globale, de sorte que la divergence peut être simplement attribuée à l'intervention de la perméabilité due au transfert de la vapeur, sans remettre en cause l'hypothèse des flux en parallèle.

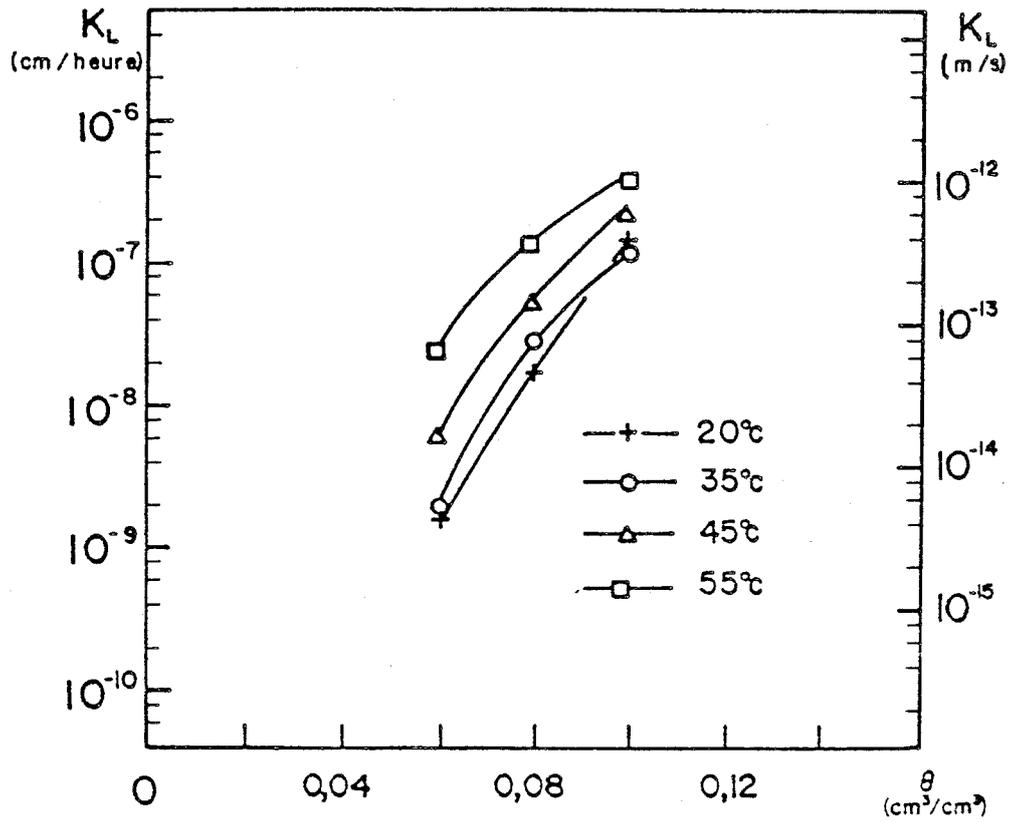


Figure IV.11 : PERMEABILITE DE LA PHASE LIQUIDE

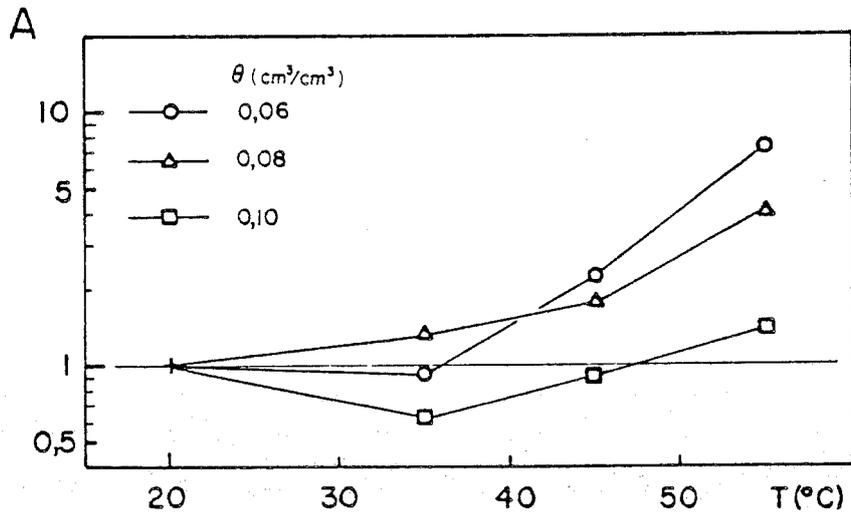


Figure IV.12 : VARIATION DE LA PERMEABILITE NORMALISEE (A) AVEC LA TEMPERATURE, POUR DIFFERENTES TENEURS EN EAU.

2.3. Conclusions

Nous avons examiné, dans ce paragraphe, l'adéquation aux résultats expérimentaux d'un ensemble d'hypothèses qualifié de modèle classique :

- l'équilibre entre phase est réalisé instantanément à l'échelle de l'élément de volume représentatif ;

- Le flux global est la somme du flux dû à la diffusion de la vapeur et du flux dû à l'écoulement laminaire du liquide.

- La diffusivité de la vapeur est purement de type moléculaire.

Nous avons de plus supposé que la relation qui lie le potentiel à la teneur en eau est, durant le processus d'imbibition, identique à celle qui lie ces grandeurs dans l'état d'équilibre obtenu par condensation de vapeur.

Dans le domaine des teneurs en eau inférieures à $\theta = 0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ dans lequel l'eau est présumée adsorbée à la surface des pores en l'absence de condensation capillaire, l'évaluation des coefficients de transfert comme résultant de la seule diffusion moléculaire de la vapeur n'entre pas en contradiction flagrante avec les déterminations expérimentales, sans que la précision de celles-ci permette d'être plus affirmatif. L'eau condensée sous forme adsorbée ne semble donc pas prendre part au transfert, au moins dans le domaine des faibles teneurs en eau.

Dans le domaine des teneurs en eau comprises entre 0,04 et $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, où l'eau capillaire occupe une place croissante à mesure que le matériau s'humidifie, la tentative d'expliquer le coefficient de diffusion expérimental en supposant parallèles les flux dans chaque phase a abouti à certaines incohérences qui ne peuvent être entièrement mises sur le compte des erreurs expérimentales, dans ce domaine où elles sont plus réduites.

Certains points de la démarche adoptée ici peuvent être dès maintenant critiqués sur la base de ce que nous savons du matériau étudié et des éléments théoriques donnés au chapitre III. D'une part, la répartition des dimensions de pores étudiée au chapitre II permet de prévoir que la diffusion de la vapeur a lieu en grande partie sous forme d'effusion et de diffusion mixte. D'autre part, la prise en compte d'un flux macroscopique dû à la phase liquide suppose la continuité de celle-ci à l'échelle de l'élément de volume représentatif. Si la phase adsorbée n'apporte pas de contribution au

flux, au moins dans un certain domaine de faibles teneurs en eau, cette continuité doit s'entendre comme continuité de la phase capillaire. On peut douter que cette continuité s'établisse brutalement à partir du seuil de condensation capillaire, donnant lieu, au delà de celui-ci à une perméabilité de la phase liquide. Cette remarque nous conduit à douter que la contribution des différentes phases au transfert puisse être traitée en termes de simple addition des coefficients de transfert, comme nous l'avons déjà noté au chapitre III (3.3). Ainsi pourrait s'expliquer que la perméabilité attribuée au liquide, K_L , telle que nous l'avons calculée, n'a pas le comportement prévu en fonction de la viscosité.

Nous tentons, dans le paragraphe suivant, de passer de ces critiques à l'élaboration de modèles les prenant en compte.

3. MODELES FONDES SUR LA STRUCTURE POREUSE ET L'ETUDE DE LA CONDENSATION

3.1. Hypothèses fondamentales

Nous allons, dans ce paragraphe, tenter d'apporter des éléments explicatifs du comportement des coefficients de transfert en utilisant, d'une part, la connaissance acquise au chapitre II de la structure poreuse du matériau étudié et des modes de fixation de l'eau en son sein, d'autre part les lois physiques fondamentales qui déterminent les processus de transfert, telles qu'elles ont été exposées au chapitre III (1 et 2). Il s'agit donc d'opérer le passage des lois physiques qui gouvernent les processus à l'échelle microscopique, aux lois macroscopiques du transfert. Comme nous l'avons déjà noté, seule la loi de diffusion moléculaire de la vapeur peut se prêter à une macroscopisation simple. Les autres lois, qu'il s'agisse de l'effusion ou du transfert mixte de la vapeur, ou de la loi de POISEUILLE, font appel à des coefficients variables avec la dimension des pores. Leur macroscopisation nécessite toujours une hypothèse concernant la répartition spatiale et l'interconnexion des pores de dimensions différentes. C'est là la difficulté essentielle présentée par le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Nous n'envisageons dans ce paragraphe que des types d'interconnexions très simples, sans faire appel aux recherches [34, 35, 106 à 111] concernant les modèles de réseaux poreux. Notre but n'est pas de parvenir à un modèle permettant de reproduire avec exactitude les valeurs expérimentales des coefficients de transfert. Ce serait d'autant plus illusoire que ces derniers sont mal déterminées. Nous tentons d'aboutir à une conception vraisemblable de la localisation de l'eau sous ses différentes formes dans le milieu, et du rôle des phases dans le processus de transfert. Les hypothèses de base et les données caractéristiques sur lesquelles nous nous fondons sont les suivantes :

a) La matrice poreuse est schématisée comme une collection de pores cylindriques dont les volumes et surface latérales $\eta(r)$ et $S(r)$ ont, en fonction de leur rayon, la répartition, à laquelle nous sommes parvenu au chapitre II (4.4.) au moyen de l'analyse de la sorption d'eau, complétée par les données de la porosimétrie au mercure. La figure II-5 représente ces répartitions.

b) L'équilibre local entre phases est respecté et la température est uniforme.

c) L'eau condensée, pour une valeur donnée du potentiel ou de la pression relative de la vapeur, est répartie entre la phase adsorbée et la phase capillaire d'une façon similaire à celle qui a servi de base à l'analyse de la sorption avec toutefois la modification suivante. Dans l'analyse de la sorption d'eau, nous avons supposé (chapitre I, 3.1) que la condensation dans un pore de rayon r se produit pour la valeur de la pression relative h donnée par la formule (I.28), correspondant à la formation d'un ménisque capillaire cylindrique. Cette hypothèse ne nous paraît plus justifiée dans le cas du processus d'imbibition du matériau avec de l'eau à l'état liquide, au cours duquel l'eau pénètre dans les pores par progression d'une colonne de liquide présentant un ménisque sphérique. C'est donc la formule (I.26) qui définit ici la pression relative qui règne lors du remplissage capillaire d'un pore de rayon r . Cette nouvelle hypothèse est une prise en compte partielle de l'hystérésis résultant de l'invasion capillaire, telle que nous l'avons envisagée au paragraphe 2.4 du chapitre III. Elle aboutit à modifier l'isotherme de sorption et le seuil de condensation capillaire comme le montre la figure IV.13 sur l'exemple de l'isotherme de sorption à 35°C.

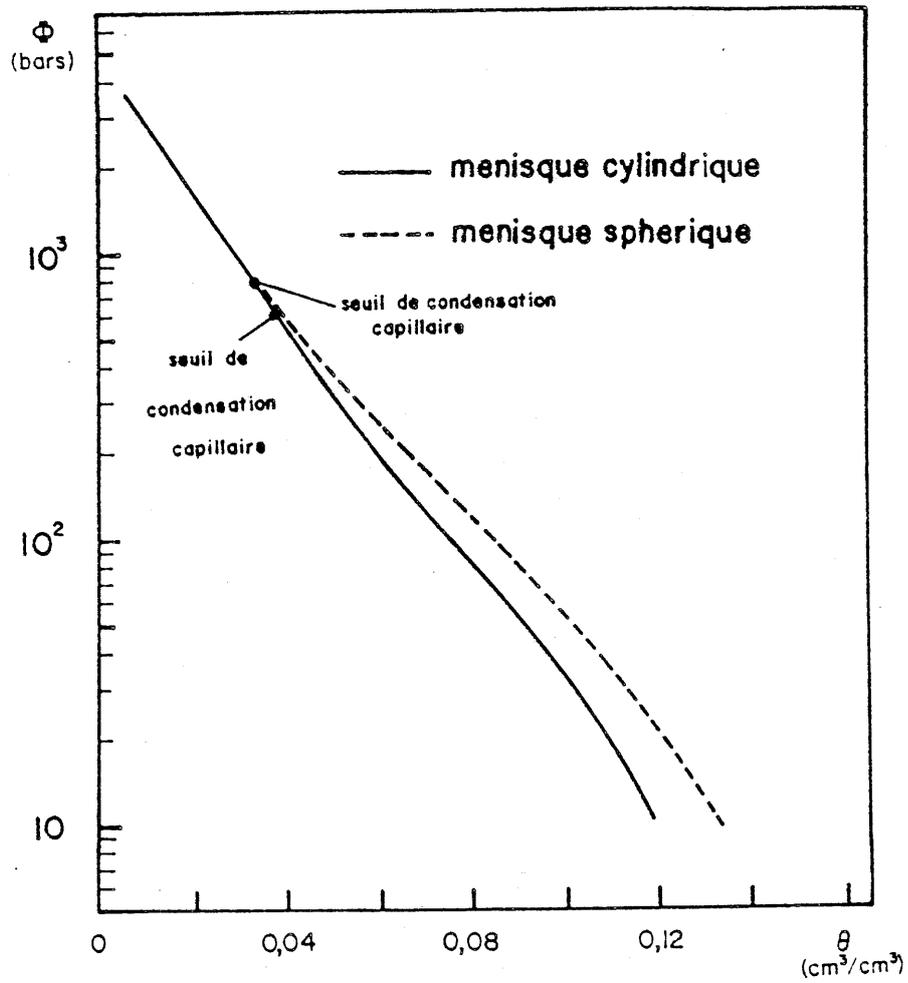


Figure IV.13 : INFLUENCE DE LA FORME DU MENISQUE A LA CONDENSATION CAPILLAIRE SUR L'ISOTHERME DE SORPTION (35°C).

d) Les lois microscopiques du transfert sont la loi de diffusion mixte de la vapeur, avec le coefficient de diffusion D_r défini par la formule (III.7) et la loi de POISEUILLE, formule (III.9) avec une viscosité globale donnée par (III.10). En ce qui concerne l'eau adsorbée, deux hypothèses seront envisagées : ou bien elle est inerte vis à vis du transfert; ou bien elle est le siège d'un écoulement de type visqueux selon la formule (III.12), avec une viscosité donnée par (III.11).

e) Au point de rencontre de deux pores la continuité du potentiel \emptyset est assurée, conformément à l'hypothèse d'équilibre local. En particulier, au contact d'un pore rempli par capillarité et d'un pore contenant de la vapeur, la loi de KELVIN s'applique à l'interface.

3.2. Définition d'un coefficient de diffusion microscopique

Nous allons expliciter, pour un pore de rayon r , selon la valeur locale du potentiel \emptyset , ou de la pression relative correspondante de la vapeur, h , les lois fondamentales du transfert. Nous avons choisi d'adopter la pression relative h comme variable d'état, de sorte que nous écrirons la loi microscopique du transfert dans chaque pore sous la forme :

$$j = - \rho_{vs} \cdot \delta(h, r) \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{IV.5})$$

j est le flux massique global dans le pore, x est l'abscisse mesurée le long de son axe et $\delta(h, r)$ est un coefficient de diffusion microscopique qui dépend à la fois de son rayon et de l'état de l'eau qui s'y trouve. Nous allons établir l'expression de $\delta(h, r)$ dans chaque cas.

Pore rempli par capillarité (fig. IV.14)

La loi de POISEUILLE s'écrit :

$$j = j_L = - \rho_L \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\partial p_L}{\partial x} \quad (\text{III.9})$$

La loi de KELVIN s'appliquant au niveau des interfaces qui limitent le pore, et la pression p_L s'identifiant au potentiel, on peut écrire :

$$p_L = \phi_L = \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \text{Log } h$$

$$\frac{\partial p_L}{\partial x} = \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{IV.6})$$

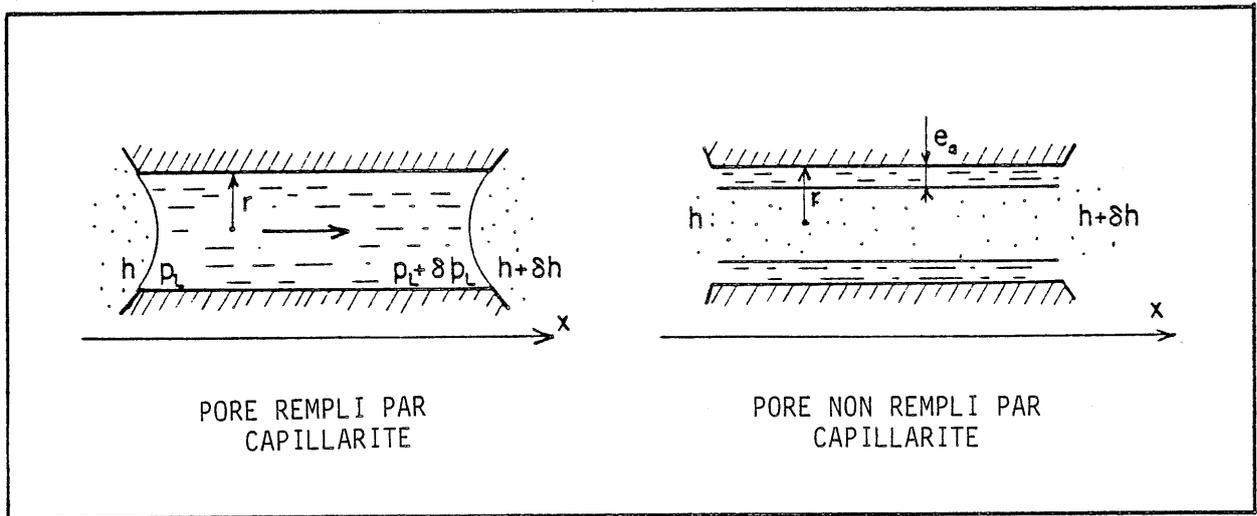


Figure IV.14 : CONFIGURATION DE L'EAU DANS UN PORE

d'où l'on tire l'expression du flux et du coefficient δ :

$$j = -\rho_L \cdot \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$\delta(h, r) = \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} \cdot \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \quad (\text{IV.7})$$

Pore non rempli par capillarité (fig. IV.14)

Une couche adsorbée d'épaisseur $e_a(h)$ recouvre sa surface latérale. Son épaisseur a été évaluée en fonction de h et pour chaque température, pour le matériau étudié, au chapitre II (4.3).

Dans le cylindre de rayon $r - e_a$ a lieu une diffusion mixte de vapeur de débit massique :

$$G_v = - \pi (r - e_a)^2 \rho_{vs} \cdot D_r \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

où le coefficient D_r se calcule au moyen de III.7 :

$$D_r = \frac{D_o}{1 + \frac{l_m}{2(r - e_a)}}$$

Si l'on prend en compte le débit liquide dans la couche adsorbée, il se calcule à l'aide de (III.12)

$$G_L = - \rho_L \cdot \frac{2\pi r e_a^3}{3\mu} \cdot \frac{\partial p_L}{\partial x} \quad (\text{III.12})$$

et après remplacement de p_L par h selon (IV.6) :

$$G_L = - \rho_L \cdot \frac{2\pi r e_a^3}{3\mu} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

En attribuant à ε la valeur 1 ou 0 selon qu'on prend ou non en compte de débit de la couche adsorbée, on calcule le débit massique global G , puis le coefficient $\delta(h, r)$:

$$G = G_v + G_L = - \left[\pi (r - e_a)^2 \rho_{vs} D_r + \varepsilon \rho_L \cdot \frac{2\pi r e_a^3}{3\mu} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \right] \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$j = \frac{G}{\pi r^2}$$

$$\delta(h, r) = \left(\frac{r - e_a}{r} \right)^2 \cdot D_r + \varepsilon \cdot \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} \cdot \frac{2e_a^3}{3\mu r} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \quad (\text{IV.8})$$

Nous sommes maintenant en mesure de dire, pour une valeur donnée de la pression relative h régnant dans un élément de volume représentatif du matériau quel est l'état de remplissage en eau condensée de chaque pore de rayon r de l'élément de volume et de calculer, à l'aide de l'une des formules (IV.7) et (IV.8) son coefficient de diffusion microscopique. On peut maintenant procéder à la macroscopisation des équations du transfert en explicitant le mode de connexion des pores de rayons différents dans

l'élément de volume.

3.3. Connexions unidimensionnelles. Collection de pores

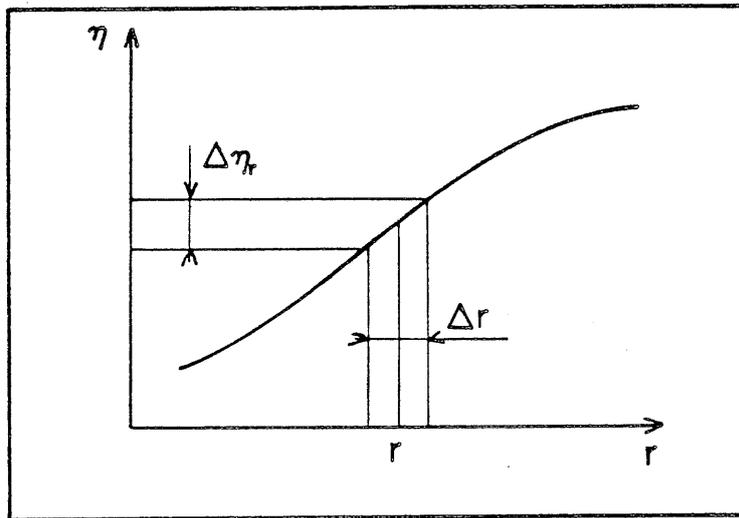


Figure IV.15 : CLASSE DE PORES

A partir de la répartition des volumes poreux $\eta(r)$ établie au chapitre II, définissons un certain nombre de *classes de pores*, ensemble des pores dont le rayon est compris entre $r - \Delta r/2$ et $r + \Delta r/2$. Le volume occupé par ces pores dans l'élément de volume unité, ou fraction de porosité est (fig. IV.15)

$$\Delta\eta_r = \eta\left(r + \frac{\Delta r}{2}\right) - \eta\left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)$$

Dans les deux premiers modèles de connexion que nous allons envisager (fig. IV.16) les pores sont disposés sur un certain nombre d'axes parallèles entre eux, que nous appellerons *chemins*, dans un élément de volume cylindrique de section et longueur unité, supposé représentatif, c'est à dire contenant des pores de toutes les classes dans les proportions volumiques caractéristiques du matériau. Dans la section droite unitaire de l'élément de volume, chaque classe de pore occupe une fraction de section $\Delta \Sigma_r$ identique à la fraction de volume qu'elle occupe dans l'élément unitaire :

$$\Delta \Sigma_r = \Delta \eta_r$$

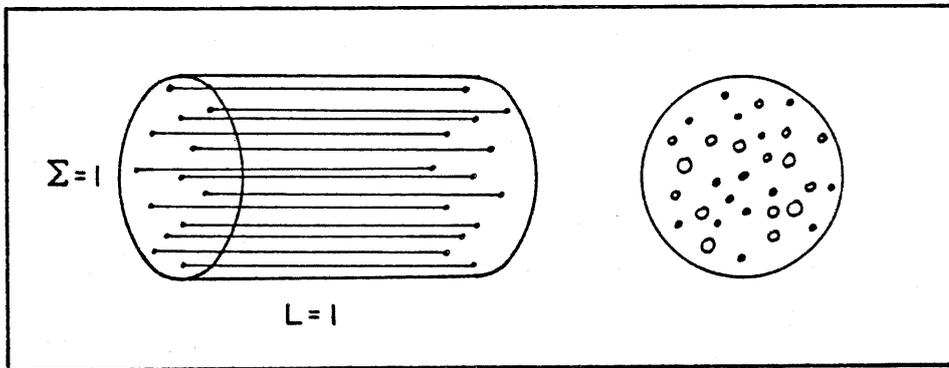


Figure IV.16 : CHEMINS POREUX UNIDIMENSIONNELS

Ceci permet de calculer le nombre de pores de la classe r coupés par la section droite unitaire :

$$\Delta N_r = \frac{\Delta \Sigma_r}{\pi r^2} = \frac{\Delta \eta_r}{\pi r^2} \quad (\text{IV.9})$$

Le nombre total de chemins sur lesquels nous avons supposé les pores alignés est donc :

$$N = \sum \frac{\Delta \eta r}{\pi r^2} \quad (\text{IV.10})$$

Reste à définir la composition de chacun des chemins dans le sens longitudinal, ce qui va nous conduire à deux modèles, pour chacun desquels nous procéderons à la macroscopisation des équations du transfert.

4. CONNEXION UNIDIMENSIONNELLE DES PORES

4.1. Connexion des pores en parallèle

Nous supposons ici que chaque chemin est composé de pores de même rayon (fig. IV.17).

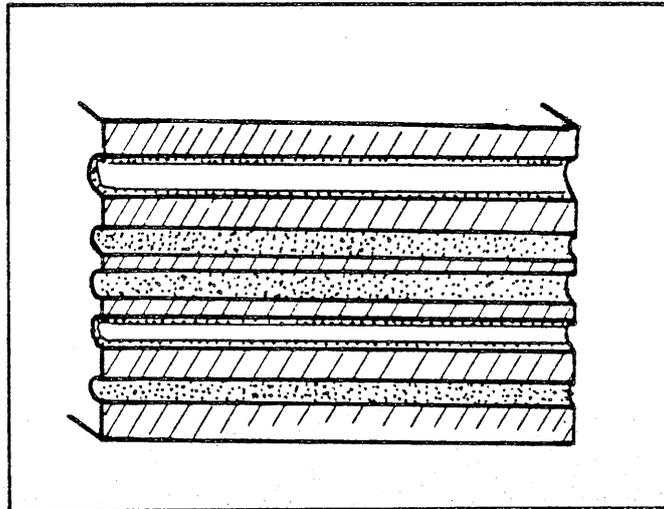


Figure IV.17 : CONNEXION DES PORES EN PARALLELE

Dans chaque chemin, le débit massique est :

$$\pi r^2 j = - \pi r^2 \rho_{vs} \delta(h, r) \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

Le gradient microscopique $\partial h / \partial x$ s'identifie ici au gradient macroscopique, et il est le même pour tous les chemins. Le débit des pores de la classe de rayon r est :

$$\Delta N_r \cdot \pi r^2 j$$

on compte, compte tenu de IV.9 :

$$\Delta \eta_r \cdot j = - \Delta \eta_r \rho_{vs} \delta(h, r) \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

Le débit total dans la section unitaire, qui n'est autre que le flux macroscopique J est la somme des débits des chemins de chaque classe :

$$J = - \rho_{vs} \sum \Delta \eta_r \cdot \delta(h, r) \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

On en déduit l'expression du coefficient de diffusion macroscopique D_h défini au chapitre III, formule (III.23)

$$D_h = \sum \Delta \eta_r \cdot \delta(h, r) \quad (\text{IV.11})$$

On peut en déduire la coefficient de diffusion D_θ à l'aide de la formule de passage du chapitre III :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_\tau \cdot D_h \quad (\text{III.29})$$

4.2. Analyse des résultats

Les variations avec la teneur en eau du coefficient D_h ainsi calculé sont présentées figure IV.18, pour la température de 35°C.

Lorsque l'eau adsorbée est considérée comme inerte vis à vis du transfert, on observe une valeur du coefficient D_h peu variable entre l'état sec et le seuil de condensation capillaire dans les pores les plus fins. Cette valeur de D_h est du même ordre de grandeur que l'évaluation :

$$(\eta_0 - \theta) \cdot D_0$$

que nous avons utilisé dans le cadre du modèle classique, en supposant la

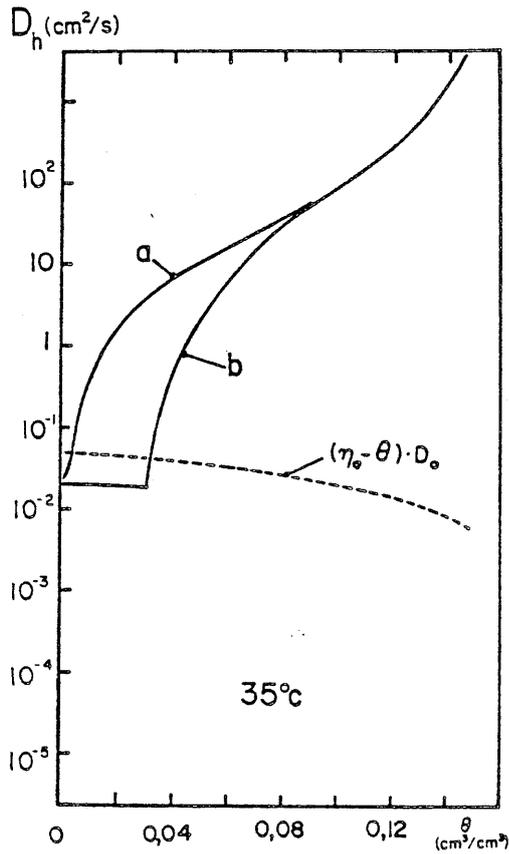


Figure IV.18 : EVOLUTION DU COEFFICIENT D_h (CONNEXION EN PARALLELE)
 a) Eau adsorbée visqueuse
 b) Eau adsorbée inerte

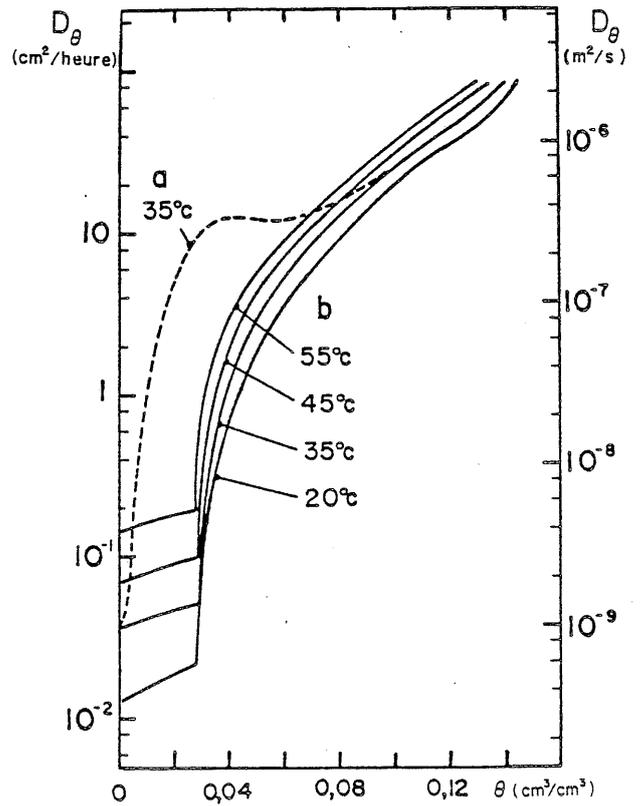


Figure IV.19 : EVOLUTION DU COEFFICIENT D_θ (CONNEXION EN PARALLELE)
 a) Eau adsorbée visqueuse
 b) Eau adsorbée inerte

diffusion de la vapeur de type moléculaire. Elle s'en différencie par un facteur d'environ 0,45 peu variable avec la teneur en eau. La prise en compte de la diffusion mixte n'apporte pas, dans le cadre de ce type de connexion de modification très spectaculaire à l'évaluation de la part du transfert due à la vapeur.

Au delà du seuil de condensation capillaire, le coefficient D_h augmente très rapidement. Le flux dû à la présence de l'eau condensée devient immédiatement prépondérant.

Dans l'hypothèse où la phase adsorbée prend part au transfert, avec une viscosité fonction de son épaisseur, le coefficient D_h manifeste dès l'état sec, une augmentation très rapide et prend immédiatement des valeurs très supérieures à toute évaluation de la part due au flux de vapeur. Les valeurs de D_h calculées respectivement en prenant en compte l'écoulement de l'eau adsorbée et en le supposant nul se confondent à partir d'une teneur en eau de l'ordre de $0,10\text{cm}^3/\text{cm}^3$. Pour cette valeur, l'essentiel du flux emprunte les chemins remplis par capillarité et l'écoulement dans l'eau adsorbée devient négligeable.

La figure IV.19 montre l'évolution du coefficient D_θ en fonction de la teneur en eau pour différentes températures. L'apparition de l'eau capillaire se manifeste ici encore de façon très nette. L'influence de la température est surtout sensible dans le domaine des teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire où le seul transfert a lieu dans la phase vapeur. Cet effet est à attribuer principalement à la valeur de la masse volumique de la vapeur saturante ρ_{Vs} , à laquelle le coefficient D_θ est proportionnel, comme nous l'avons montré (chapitre III. 3.4, formule III.29). La prise en compte de l'écoulement de l'eau adsorbée a sur l'évolution du coefficient D_θ l'effet déjà expliqué.

4.3. Connexion des pores en série

Nous supposons maintenant que chacun des chemins traversant l'élément de volume représentatif unitaire est formé de tronçons dont le rayon est emprunté à toutes les classes de pores, en proportions représentative (fig. IV.20). Tous les chemins sont composés de façon identique. Le volume occupé, dans l'un des chemins, par les pores appartenant à chacune des classes doit par conséquent respecter la répartition globale $\eta(r)$ du matériau. La longueur de chaque chemin est unitaire. Le nombre de chemins coupant la section unité est, nous l'avons vu :

$$N = \sum \frac{\Delta \eta_r}{\pi r^2} \quad (\text{IV.10})$$

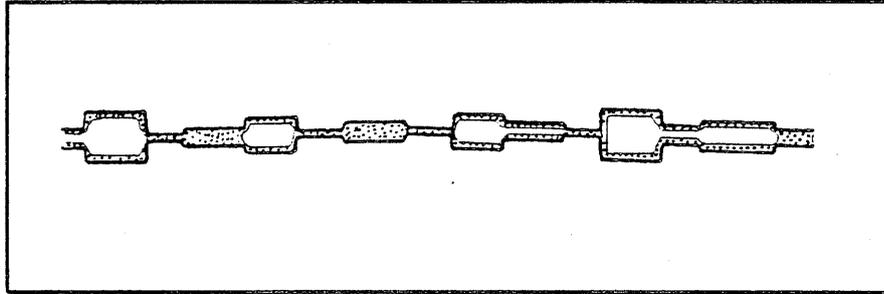


Figure IV.20 : CONNEXION DES PORES EN SERIE

Le volume total des pores d'un chemin est donc η_0/N , et le volume des pores de la classe de rayon r dans un chemin est $\Delta \eta_r/N$. La longueur occupée par ces pores est donc :

$$\Delta l_r = \frac{\Delta \eta_r}{\pi r^2 N} \quad (\text{IV.12})$$

formule qui permet de vérifier, avec (IV.10), que $\sum \Delta l_r = 1$.

Examinons maintenant le flux massique à travers l'élément de volume unitaire. Chacun des chemins est traversé par le même débit massique G . Dans la fraction du chemin occupée par les pores de la classe r se produit une chute de pression relative Δh_r qui se calcule en fonction de G , d'après (IV.5)

$$G = - \pi r^2 \rho_{vs} \delta(h, r) \cdot \frac{\Delta h_r}{\Delta l_r}$$

d'où l'on tire :

$$\Delta h_r = - \frac{\Delta l_r}{\pi r^2} \cdot \frac{G}{\rho_{vs} \delta(h, r)} \quad (\text{IV.13})$$

La chute de pression relative totale $\sum \Delta h_r$ s'identifie au gradient macroscopique puisque la longueur du chemin est unitaire :

$$\frac{\sum \Delta h_r}{1} = \frac{\partial h}{\partial x}$$

D'autre part, le débit G dans l'un des N chemins est liée au flux macroscopique J en tenant compte que la section de l'élément de volume est unitaire et comporte N chemins :

$$J \cdot 1 = N \cdot G$$

De (IV.13), on peut donc tirer :

$$\sum \Delta h_r = \frac{\partial h}{\partial x} = - \frac{J}{N \rho_{vs}} \sum \frac{\Delta l_r}{\pi r^2} \cdot \frac{1}{\delta(h, r)}$$

Compte tenu de (IV.12) :

$$- \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{J}{N^2} \cdot \sum \frac{\Delta \eta_r}{\pi^2 r^4} \cdot \frac{1}{\delta(h, r)}$$

On tire de là l'expression du coefficient de diffusion macroscopique en fonction de $\delta(h, r)$, en tenant compte de (IV.10) :

$$\frac{1}{D_h} = \frac{1}{\left(\sum \frac{\Delta \eta_r}{r^2} \right)^2} \cdot \sum \frac{\Delta \eta_r}{r^4} \cdot \frac{1}{\delta(h, r)} \quad (\text{IV.14})$$

Le coefficient de diffusion D_θ s'évalue comme auparavant par :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \frac{\partial h}{\partial \theta} \Big|_T \cdot D_h \quad (\text{III.29})$$

4.4. Analyse des résultats

Les variations du coefficient D_h , calculées selon (IV.14), en fonction de la teneur en eau, sont présentées sur la figure (IV.21) pour la température de 35°C. Lorsque l'eau adsorbée est supposée inerte, l'apparition de la condensation capillaire se manifeste très nettement sur la valeur de D_h . Pour les teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire, les valeurs de D_h sont très inférieures à l'évaluation donnée par la diffusion purement moléculaire. De plus, elles décroissent rapidement avec la teneur en eau jusqu'au seuil de condensation capillaire. En effet, dans ce type de connexion tant que la diffusion de vapeur est seule en jeu, les pores les plus fins dont le coefficient d'effusion est réduit constituent des points de résistance considérable qui contrôlent à eux seuls le débit. Lorsque l'épaisseur d'eau adsorbée e_a augmente le rayon du cylindre où diffuse la vapeur se réduit dans des proportions qui peuvent être importantes, entraînant l'aggravation de la résistance et une diminution importante du coefficient D_h .

Dès que la teneur en eau a franchi le seuil de la condensation capillaire, les pores les plus fins se remplissent d'eau visqueuse. Ils passent brutalement du rôle de point de résistance maximum au rôle de véritable court-circuit, par rapport aux pores non remplis où persiste la diffusion de vapeur, entraînant l'augmentation rapide du coefficient D_h , à mesure que la longueur occupée par ces court-circuits augmente dans le chemin. Pour une teneur en eau de l'ordre de $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, on observe une stabilisation du coefficient D_h , qui s'explique si l'on note qu'alors, l'eau capillaire occupe la quasi totalité du chemin, et que les quelques ilots encore non remplis et qui disparaissent progressivement ne jouent plus qu'un rôle très mineur.

Lorsque l'eau adsorbée participe au transfert, le coefficient D_h augmente très rapidement entre les teneurs en eau 0 et 0,04 puis se stabilise et rejoint comme il est logique, la même valeur plafond que dans l'hypothèse d'une eau adsorbée inerte, pour une teneur en eau de l'ordre de $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

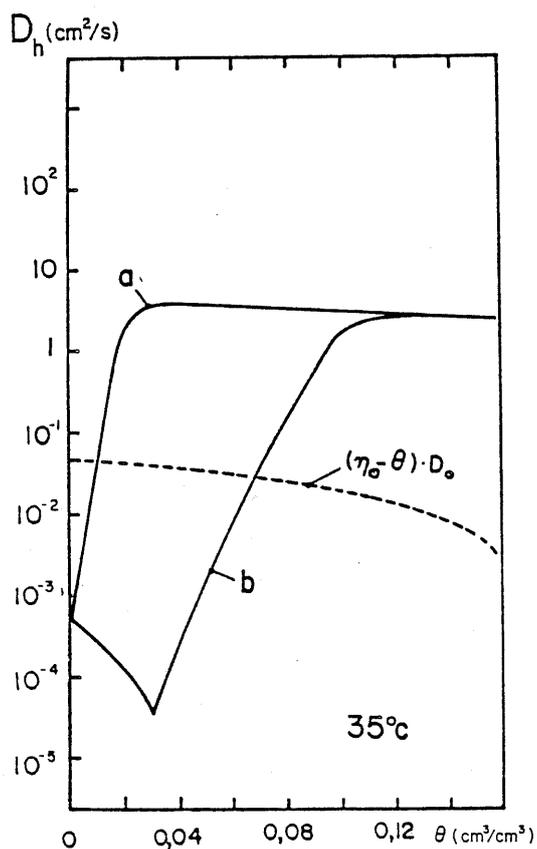


Figure IV.21 : EVOLUTION DU COEFFICIENT D_h (CONNEXION EN SERIE)
 a) Eau adsorbée visqueuse
 b) Eau adsorbée inerte

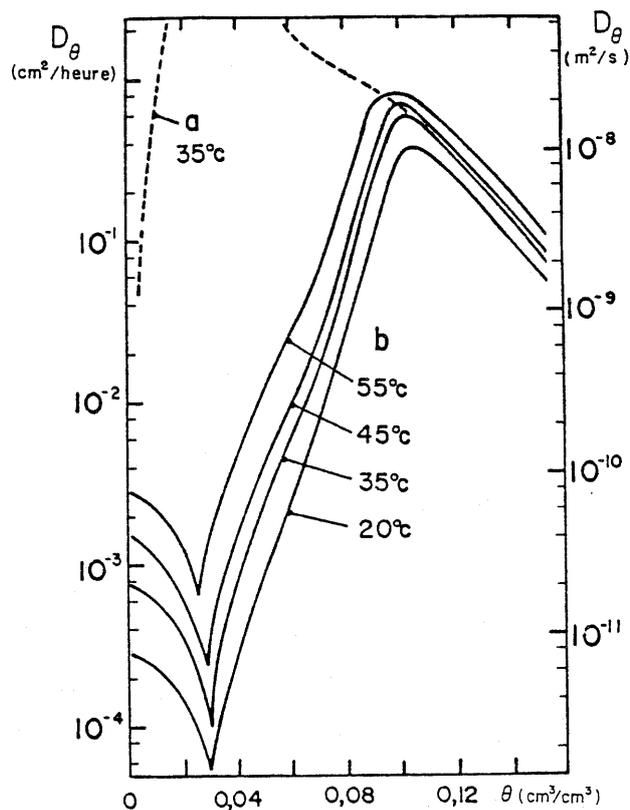


Figure IV.22 : EVOLUTION DU COEFFICIENT D_θ (CONNEXION EN SERIE)
 a) Eau adsorbée visqueuse
 b) Eau adsorbée inerte

Les mêmes éléments d'explication permettent d'interpréter les variations du coefficient D_θ , représentées pour quatre températures sur la figure IV.22. Nous noterons un élément utile pour la suite. On observe pour les teneurs en eau supérieures à $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ la décroissance du coefficient D_θ . Ce fait, qualitativement significatif s'explique ainsi. Le coefficient D_h atteint une valeur plafond pour des raisons que nous avons expliquées. Le coefficient D_θ est, quant à lui, calculé par :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \left. \frac{\partial h}{\partial \theta} \right|_T \cdot D_h \quad (\text{III.29})$$

Sa décroissance s'explique par celle de la pente $\partial h / \partial \theta$ de l'isotherme de sorption. Il convient de noter cependant qu'on ne peut passer de cette explication qualitative à la prise en compte des valeurs de D_θ au delà de la teneur en eau $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ telles qu'elles sont données par la figure IV.22. En effet, dans ce domaine de teneur en eau les isothermes de sorption n'ont pas été déterminés expérimentalement. La relation $h(\theta)$ utilisée dans le calcul provient, dans ce domaine, de l'application de la loi de LAPLACE à une répartition des rayons de pores déduite de la seule porosimétrie au mercure.

4.5. Comparaison avec les données expérimentales

Les éléments donnés ci-dessus permettent de décrire, dans des milieux poreux en partie imaginaires du fait du choix des interconnexions de pores, des phénomènes capables d'intervenir de façon plus ou moins importante lors des transferts dans le matériau réel. Nous allons maintenant confronter les coefficients de transfert calculés aux données expérimentales, en vue de dégager, parmi les phénomènes mis en évidence, ceux qui ont un effet réel, confirmé par l'expérience, et ceux qui ne se manifestent pas dans la réalité. Cette confrontation constituera en même temps un test de validité des diverses hypothèses faites pour le calcul des coefficients de transfert.

Les quatre systèmes d'hypothèses présentés ci-dessus se différencient par la nature des connexions et par le rôle attribué dans le transfert à la phase adsorbée. La conséquence essentielle de ces choix réside dans l'existence ou l'absence de continuité de chacune des phases. Nous entendons par là la possibilité ou l'impossibilité de traverser l'élément de volume représentatif en restant dans une phase ayant les mêmes propriétés vis à vis

du transfert : la vapeur, siège de la diffusion mixte, ou le liquide visqueux. Rappelons que la continuité de chacune des phases fonde le schéma des flux en parallèle.

Dans le schéma des connexions parallèles, les deux phases sont continues pour tout état, si l'eau adsorbée est considérée comme visqueuse. Dans le cas contraire, la continuité de la phase liquide s'établit par le biais des pores les plus fins dès le seuil de condensation capillaire. Dans le schéma de connexion en série, la phase vapeur est continue en deçà du seuil de condensation capillaire, mais le passage obligé de la vapeur dans les pores offrant la plus grande résistance donne lieu à un coefficient de transfert très petit par rapport à celui qui résulte des connexions en parallèle. Au delà du seuil de condensation capillaire, la phase vapeur devient discontinue, puisque les pores les plus fins de chaque chemin se remplissent de liquide. La phase liquide est continue, si cette continuité est assurée par une couche adsorbée visqueuse, discontinue dans le cas contraire. Dans ce cas, la distinction des flux circulant dans la vapeur et dans le liquide perd tout fondement à l'échelle macroscopique puisque, dans chaque chemin, le même débit traverse successivement des zones de transfert visqueux et des zones de transfert par diffusion.

On peut confronter les résultats de ces quatre systèmes d'hypothèses avec l'expérience au moyen du coefficient de diffusion D_e . La figure IV.23 représente pour chaque température d'essai, les valeurs du coefficient D_e calculées au moyen des différents modèles en regard de l'estimation expérimentale.

Aucun des jeux d'hypothèses envisagés ne donne de résultats compatibles avec l'expérience dans la totalité du domaine de teneur en eau couvert par les données expérimentales. Le coefficient D_e calculé en supposant visqueuse la couche adsorbée n'est de l'ordre de grandeur donné par l'expérience pour aucun des deux types de connexions sauf, en ce qui concerne la connexion en série, dans le domaine des fortes teneurs en eau, où il rejoint la valeur résultant d'une eau adsorbée inerte. Le modèle des pores en parallèle fournit un ordre de grandeur satisfaisant en deçà du seuil de condensation capillaire, mais qui devient totalement invraisemblable dès que celui-ci est franchi. Le modèle des pores en série conduit à un ordre de grandeur incompatible avec l'expérience dans le domaine des faibles teneurs

en eau et notamment en deçà du seuil de condensation capillaire, qui devient acceptable vers la teneur en eau de $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

On remarquera que dans le domaine des teneurs en eau inférieures à $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, toutes les hypothèses impliquant une forme de continuité de la phase visqueuse sont à exclure. Cette hypothèse ne devient vraisemblable, à condition toutefois de supposer que la continuité s'établit par des chemins comportant des pores de toutes dimensions, qu'aux fortes teneurs en eau. Nous avons d'ailleurs déjà noté que dans ce domaine, les chemins de pores en série atteignent un degré de remplissage tel que les restes de vapeur ne jouent pratiquement aucun rôle, ce qui équivaut à admettre une quasi-continuité du liquide visqueux. En revanche, pour expliquer le coefficient D_θ en deçà du seuil de condensation capillaire, il est nécessaire d'admettre que la vapeur peut emprunter des chemins composés seulement des pores de plus grande dimension, comme dans le modèle des pores en parallèle.

La connexion entre eux des pores de plus grande dimension semble donc compatible avec les valeurs expérimentales du coefficient de transfert, en deçà du seuil de condensation capillaire. Cette remarque est à rapprocher du comportement du matériau soumis à l'injection de mercure. Nous avons en effet noté au chapitre II, 2.2. qu'une bonne interconnexion des pores de grande dimension était seule capable de permettre l'accession du mercure aux pores de toutes dimensions situés au coeur de l'échantillon.

En revanche, les pores les plus fins qui se remplissent d'eau liquide au delà du seuil de condensation capillaire, n'établissent vraisemblablement pas de communication directe entre eux avant que la teneur en eau n'ait atteint une valeur élevée. On explique ainsi qu'aucun des deux modèles de connexion envisagés jusqu'ici ne peut donner satisfaction pour toute teneur en eau. Nous allons maintenant tenter de prendre en compte dans un troisième modèle les exigences contradictoires d'une reproduction fidèle du coefficient de transfert expérimental.

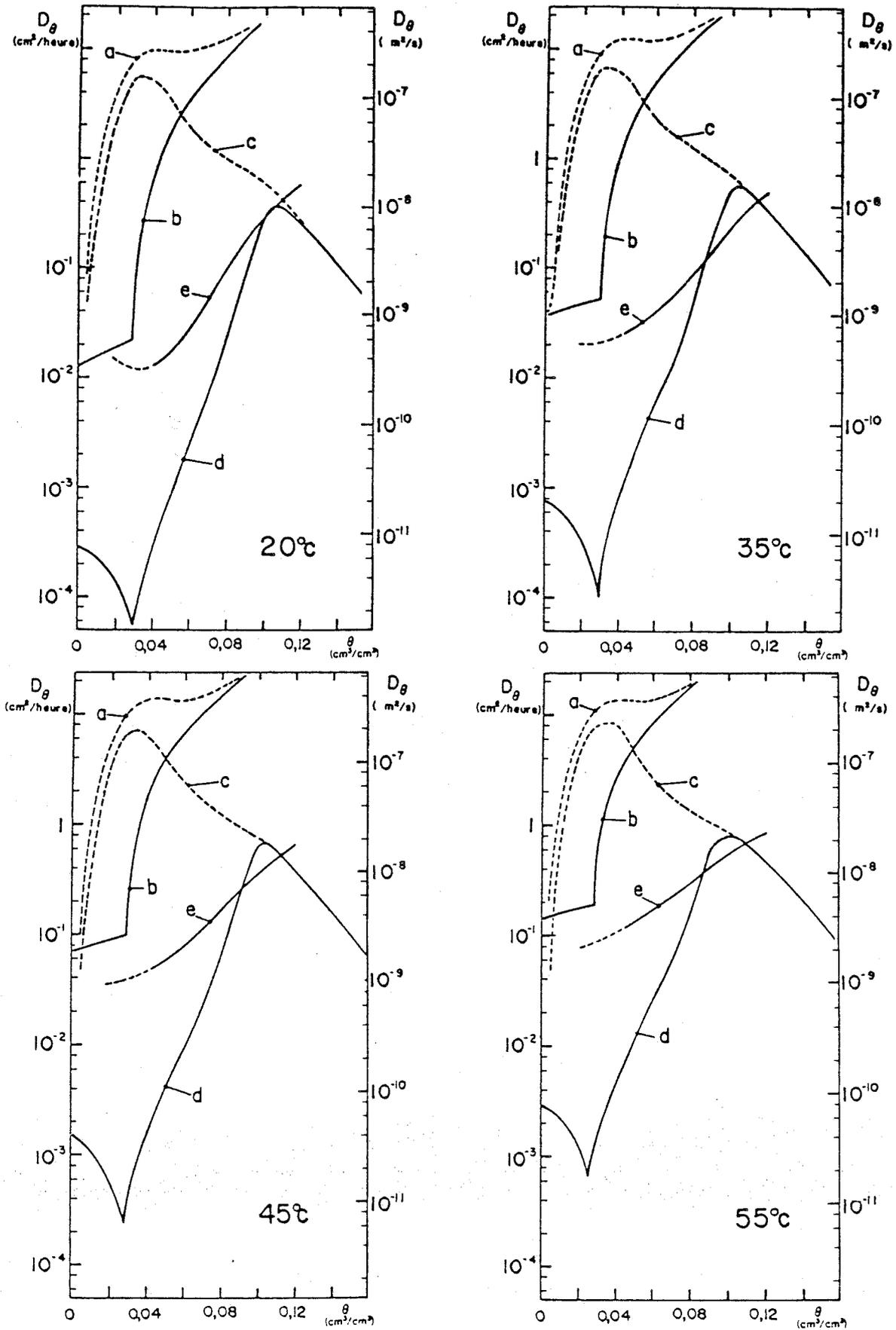


Figure IV.23 : EVOLUTION DU COEFFICIENT D_θ SELON LES DIFFERENTS MODELES.
 a) Connexion parallèle, eau adsorbée visqueuse b) Connexion en parallèle, eau adsorbée inerte c) Connexion en série, eau adsorbée visqueuse
 d) Connexion en série, eau adsorbée inerte e) Données expérimentales

5. MODELE DES ELLIPSOIDES

5.1. Définition du modèle

Nous proposons ici un schéma d'intervention des deux phases, la vapeur et l'eau capillaire, dans le transfert qui s'inspire d'un modèle connu en électrostatique, destiné à représenter la constante diélectrique d'un solide formé d'un mélange de plusieurs composants [139, 140] et d'un modèle mathématiquement comparable proposé notamment par DEVRIES [81, 83, 84] pour interpréter la conductivité thermique d'un milieu poreux en tenant compte de la présence de trois phases : solide, liquide, et gazeuse.

Ces modèles ont en commun deux points. Premièrement, dans chaque constituant pur, s'applique une relation linéaire entre un vecteur flux conservatif (déplacement électrique, ou flux de chaleur) et le gradient d'un potentiel (potentiel électrique ou température). Le coefficient scalaire de cette loi (constante diélectrique ou conductivité thermique) est constant dans chaque constituant. Deuxièmement, le milieu se compose d'un constituant principal, continu dans l'élément de volume représentatif, et des constituants additionnels sous forme d'ellipsoïdes isolés les uns des autres. Le choix de cette forme géométrique permet de résoudre de façon exacte les équations fournies par la relation linéaire entre flux et gradient du potentiel et la loi de conservation.

Nous allons indiquer les équations qui résultent de ce modèle en nous inspirant de DEVRIES [84] et en les présentant pour le cas du transfert de matière qui nous intéresse ici.

Le constituant principal sera pour nous la phase vapeur circulant par diffusion mixte dans la totalité des pores non remplis par capillarité, dans un état d'humidité donné. Chacun des autres constituants est formé par le liquide condensé dans les pores appartenant à l'une des classes de dimensions que nous avons définies au paragraphe 3.3. (fig. IV.24). Il y a donc autant de constituants additionnels que de classes de pores remplies par capillarité. Le nombre de ces constituants additionnels augmente avec la teneur en eau du matériau, et il est nul en deçà du seuil de condensation capillaire.

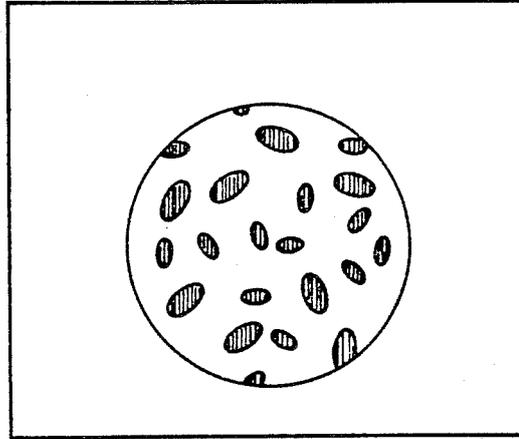


Figure IV.24 : ILOTS CAPILLAIRES REPRESENTES PAR DES SPHEROIDES

Le vecteur flux sera ici le flux massique de l'eau \vec{j} , indépendamment de la phase où il circule. Le potentiel sera la pression relative de vapeur.

Ainsi, dans chaque classe de pore remplie par capillarité et considérée comme constituant additionnel s'applique une loi linéaire, adaptation vectorielle de la formule IV.5 :

$$\vec{j} = -\rho_{vs} \delta(h, r) \cdot \vec{\nabla} h \quad (\text{IV.15})$$

Le coefficient $\rho_{vs} \delta(h, r)$ caractéristique de l'un des constituants est constant dans un élément de volume représentatif suffisamment petit pour que h y soit pratiquement uniforme. $\delta(h, r)$ est calculé selon la formule

(IV.7) relative à un pore rempli par capillarité :

$$\delta(h,r) = \frac{\rho_L}{\rho_{Vs}} \cdot \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \quad (\text{IV.7})$$

Pour chaque constituant additionnel d'indice i , nous écrivons la loi linéaire :

$$\vec{j} = - \Delta_i \cdot \vec{\nabla} h \quad (\text{IV.16})$$

avec

$$\Delta_i = \rho_{Vs} \delta(h,r) = \rho_L \cdot \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\rho_L RT}{M} \cdot \frac{1}{h} \quad (\text{IV.17})$$

La définition du coefficient Δ_0 intervenant pour le composant principal, constitué par la vapeur présente dans les pores non remplis, comporte une difficulté car, dans le cadre du modèle, ce composant doit remplir tout l'espace du volume représentatif non occupé par les ellipsoïdes des constituants additionnels. Nous calculerons Δ_0 en considérant un milieu continu fictif formé du solide et de l'ensemble des classes de pores non remplis par capillarité, supposés connectés entre eux en parallèle. C'est en effet ce type de connexion qui représente le mieux le transfert de la vapeur en l'absence d'eau capillaire, comme on l'a vu précédemment. L'eau adsorbée est supposée inerte dans ce milieu. Le coefficient de diffusion microscopique se calcule alors selon (IV.8) avec $\varepsilon = 0$:

$$\delta(h,r) = \left(\frac{r - e_a}{r} \right)^2 \cdot D_r \quad (\text{IV.18})$$

La loi du transfert macroscopique dans un tel milieu s'écrit donc, comme en 4.1 :

$$J = - \rho_{Vs} \cdot \sum \Delta_{\eta_r} \delta(h,r) \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$

la sommation s'entendant ici comme limitée aux classes de pores non remplies par capillarité à la teneur en eau étudiée. Pour tenir compte de chemins non rectilignes de la vapeur dans l'élément de volume nous avons introduit un facteur de tortuosité τ estimé à 0,5. Dans ces conditions, le coefficient Δ_0 du constituant principal est :

$$\Delta_0 = \rho_{vs} z \cdot \sum_{\substack{\text{pores non} \\ \text{remplis}}} \Delta \eta_r \cdot \delta(h, r) = \rho_{vs} z \sum_{\substack{\text{pores non} \\ \text{remplis}}} \Delta \eta_r \left(\frac{r - e_a}{r} \right)^2 \cdot D_r \quad (\text{IV.19})$$

avec, dans ce constituant fictif, la loi linéaire rendue vectorielle :

$$\vec{j} = - \Delta_0 \cdot \vec{\nabla} h \quad (\text{IV.20})$$

Ayant ainsi défini, pour chaque teneur en eau, les coefficients Δ_0 et Δ_i des constituants, le modèle consiste à calculer le coefficient macroscopique Δ de l'ensemble, tel que :

$$\vec{J} = - \Delta \cdot \vec{\nabla} h \quad (\text{IV.21})$$

Ce coefficient s'apparente au coefficient D_h précédemment défini :

$$D_h = \frac{\Delta}{\rho_{vs}}$$

Le coefficient D_θ , de son côté, s'exprime, d'après (III.29)

par :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot \left. \frac{\partial h}{\partial \theta} \right|_T \cdot D_h = \frac{1}{\rho_L} \cdot \left. \frac{\partial h}{\partial \theta} \right|_T \cdot \Delta \quad (\text{IV.22})$$

Le coefficient Δ se calcule alors d'après DE VRIES [84] de la façon suivante :

$$\Delta = \frac{(\Delta \eta_0) \cdot \Delta_0 + \sum k_i (\Delta \eta_i) \Delta_i}{(\Delta \eta_0) + \sum k_i (\Delta \eta_i)} \quad (\text{IV.23})$$

Dans cette formule $(\Delta \eta_i)$ représente la fraction volumique occupée par le constituant additionnel i , qui s'identifie à la fraction volumique d'une classe de pores $\Delta \eta_r$ définie en 3.3. Le milieu fictif formant le constituant principal occupe bien entendu tout le reste du volume unité :

$$(\Delta \eta_0) = 1 - \sum (\Delta \eta_i)$$

Les coefficients k_i dans (IV.23) se calculent ainsi :

$$k_i = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta_i}{\Delta_0} - 1 \right)^\delta} + \frac{2}{1 + \left(\frac{\Delta_i}{\Delta_0} - 1 \right) \left(\frac{1 - \delta}{2} \right)} \right] \quad (\text{IV.24})$$

Cette formule est en fait applicable au cas particulier où chaque constituant se présente sous forme d'ellipsoïdes dont deux axes sont égaux, autrement dit de sphéroïdes. Le facteur de forme δ indique la nature de ce sphéroïde [140]. La sphère est représentée par $\delta = 1/3$, les sphéroïdes aplatis par $1/3 < \delta < 1$ et les sphéroïdes allongés par $0 < \delta < 1/3$. Notons la possibilité, que nous n'avons pas exploitée, d'attribuer à chaque constituant une valeur particulière du facteur de forme δ .

Il faut noter que l'application que nous faisons ici de ce modèle est une extension qui ne respecte pas l'ensemble de ses hypothèses de base (figure IV.25). En premier lieu, le coefficient Δ_i d'un constituant est calculé à partir d'une forme cylindrique des pores tandis que le modèle suppose les grains sphéroïdaux. De plus, la direction du flux microscopique dans un pore est imposée par la direction de son axe dans le matériau, alors que dans le modèle, le flux moyen dans un grain ellipsoïdal s'établit dans une direction déterminée par les lois vectorielles de la conduction et qui ne coïncide pas nécessairement avec l'axe du grain. Enfin, l'eau capillaire contenue dans un pore n'est en contact avec la vapeur que par les extrémités du cylindre, tandis que dans le modèle, ce contact a lieu sur toute la surface du grain. On peut résumer ces remarques en disant que l'application du modèle

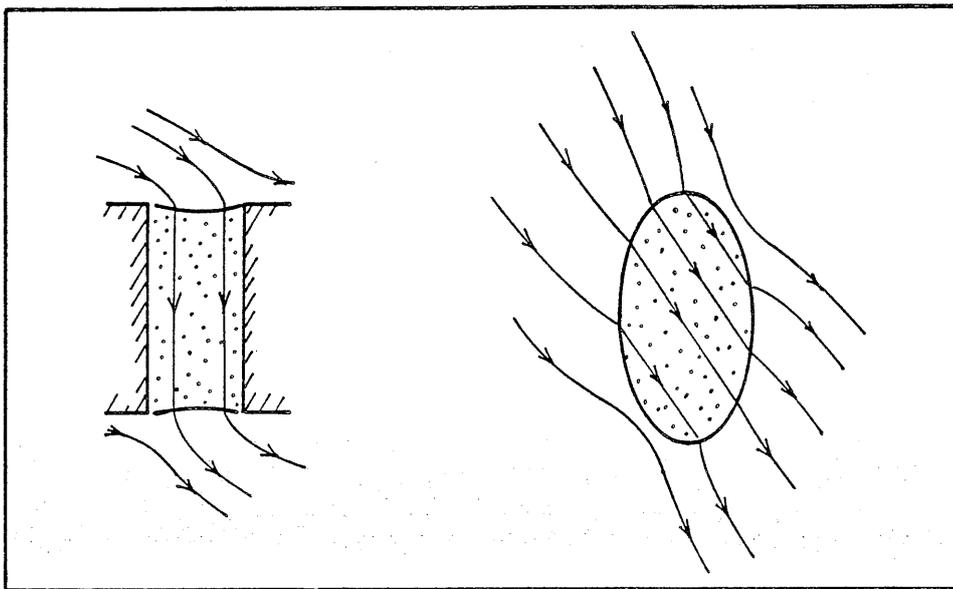


Figure IV.25 : REPRESENTATION D'UN ILOT CAPILLAIRE PAR UN SPHEROÏDE

consiste à remplacer les pores cylindriques par des sphéroïdes équivalents, ayant une forme permettant à l'eau contenue dans ce sphéroïde de jouer dans le transfert un rôle identique à celui qu'elle joue lorsqu'elle est contenue dans un pore cylindrique. Il apparaît alors que le facteur de forme γ , qu'il nous faudra ajuster, représente non seulement le degré d'allongement du pore, mais aussi les conditions de contact entre phases liquide et gazeuse. Ceci ne nous paraît pas cependant être un obstacle majeur à l'application du modèle, dans la mesure où le schéma des pores cylindriques est déjà par lui-même assez éloigné de la réalité.

5.2. Mise en oeuvre du modèle. Choix du facteur de forme

Dans un premier temps, le modèle a été appliqué pour la température de référence 35°C et comparé aux données expérimentales. La figure IV.26 montre l'évolution en fonction de la teneur en eau du coefficient de diffusion D_0 calculé en appliquant le modèle avec un facteur de forme γ indépendant de la teneur en eau, pour diverses valeurs de celui-ci. En deçà du seuil de condensation capillaire, la valeur du facteur de forme n'a évidemment pas d'influence sur le coefficient D_0 . La bonne concordance avec l'expérience confirme simplement la représentativité d'un mode de connexion des pores en parallèle pour la diffusion de la vapeur. Au delà du seuil de condensation capillaire, on observe qu'aucune valeur unique du facteur de forme γ ne permet de reproduire de façon satisfaisante l'évolution expérimentale du coefficient D_0 . Pour chaque teneur en eau du domaine couvert par la détermination expérimentale du coefficient D_0 , il existe cependant une valeur de γ , comprise environ entre 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-5}$, pour laquelle la valeur de D_0 calculée à l'aide du modèle coïncide avec la valeur expérimentale.

La valeur du facteur de forme γ donnant cette coïncidence est représentée sur la figure IV.27 en fonction de la teneur en eau. On note que cette valeur de γ évolue en gros de façon exponentielle avec de la teneur en eau, entre 10^{-2} aux alentours du seuil de condensation capillaire et 10^{-4} à la teneur en eau $\theta = 0,12 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Nous avons donc adopté dans la suite un facteur de forme fonction de la teneur en eau θ (fig. IV.27), de la forme :

$$\gamma = A \cdot 10^{(\theta - \theta_0)} \quad (\text{IV.25})$$

les valeurs de A et θ_0 étant choisies de façon à obtenir la meilleure coïncidence avec les valeurs expérimentales obtenues à 35°C.

5.3. Résultats et interprétation du facteur de forme

Cette forme $\gamma(\theta)$ étant adoptée, on peut maintenant appliquer le modèle pour les autres températures d'essai, et comparer les résultats à l'expérience, comme le montre la figure IV.28.

A température donnée, les valeurs calculées du coefficient de diffusion D_θ reproduisent de façon relativement satisfaisante les ordres de grandeur expérimentaux pour l'ensemble des teneurs en eau, avec quelques divergences à la température de 20°C notamment.

Le facteur de forme γ indique les proportions des sphéroïdes équivalents aux îlots d'eau capillaire présents dans le matériau. Les valeurs de γ qui permettent de rendre compte de l'évolution expérimentale de D_θ correspondent à des sphéroïdes très allongés. Le rapport des axes est d'environ 15 ($\gamma = 10^{-2}$) aux alentours du seuil de condensation capillaire, et 200 ($\gamma = 10^{-4}$) à la teneur en eau $0,12 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Les sphéroïdes équivalents du modèle ont un rapport d'axes croissant avec la teneur en eau. Nous avons déjà indiqué que la géométrie de ce sphéroïde n'est pas liée de façon simple à celle de l'îlot d'eau capillaire qu'il représente. On peut cependant concevoir, à l'aide du schéma figure (IV.29) qu'à mesure que des pores de rayon de plus en plus grand se remplissent, les îlots capillaires se rejoignent entre eux, formant des amas de forme de plus en plus allongée dont la surface exposée à la phase gazeuse se réduit en comparaison de leur surface latérale. Ainsi peut se comprendre, de façon très grossière, l'allongement des ellipsoïdes représentatifs de ces îlots.

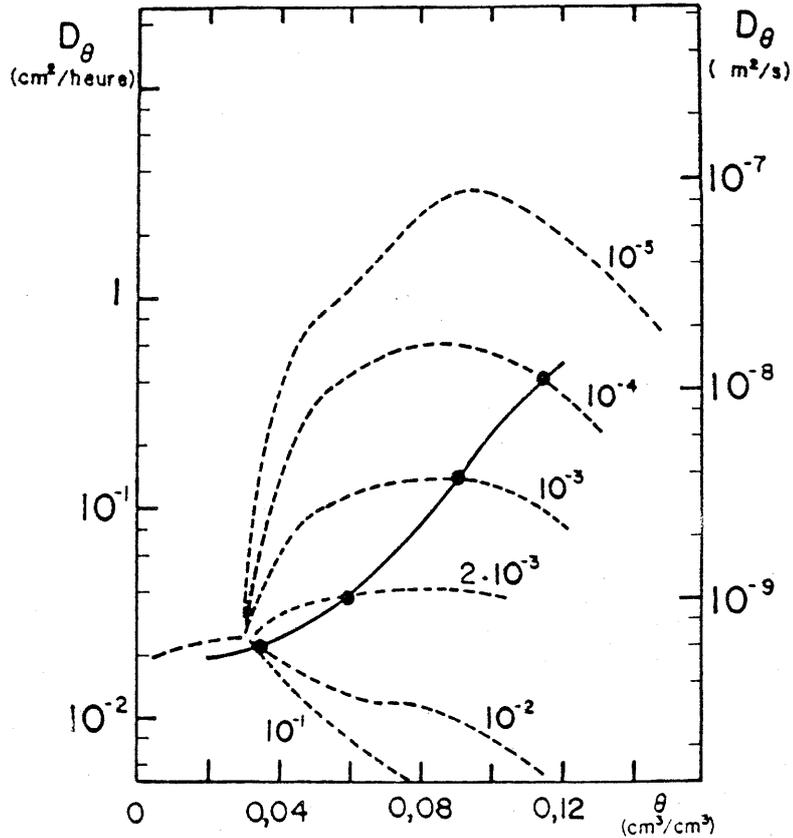


Figure IV.26 : APPLICATION DU MODELE DES SPHEROIDES POUR DIFFERENTES VALEURS DU FACTEUR DE FORME ET COMPARAISON AVEC LES DONNES EXPERIMENTALES (35°C)

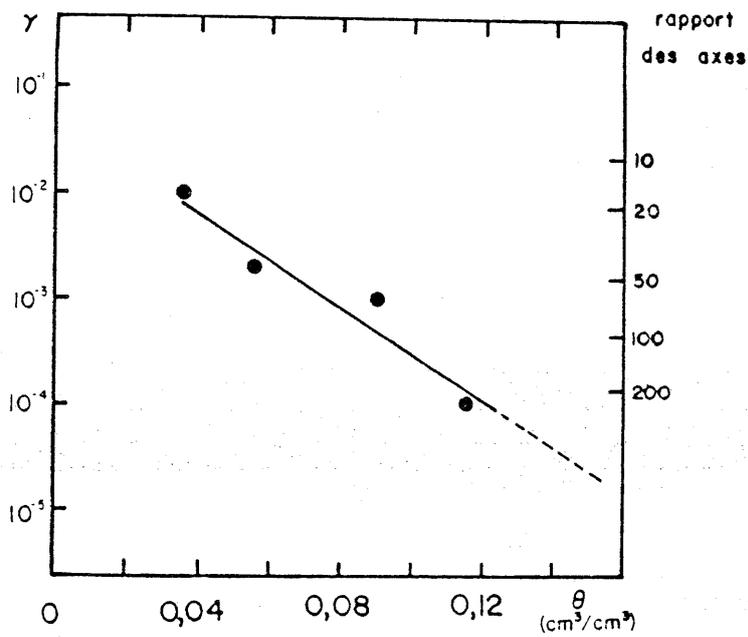


Figure IV.27 : EVOLUTION DU FACTEUR DE FORME REPRESENTATIF AVEC LA TENEUR EN EAU (35°C)

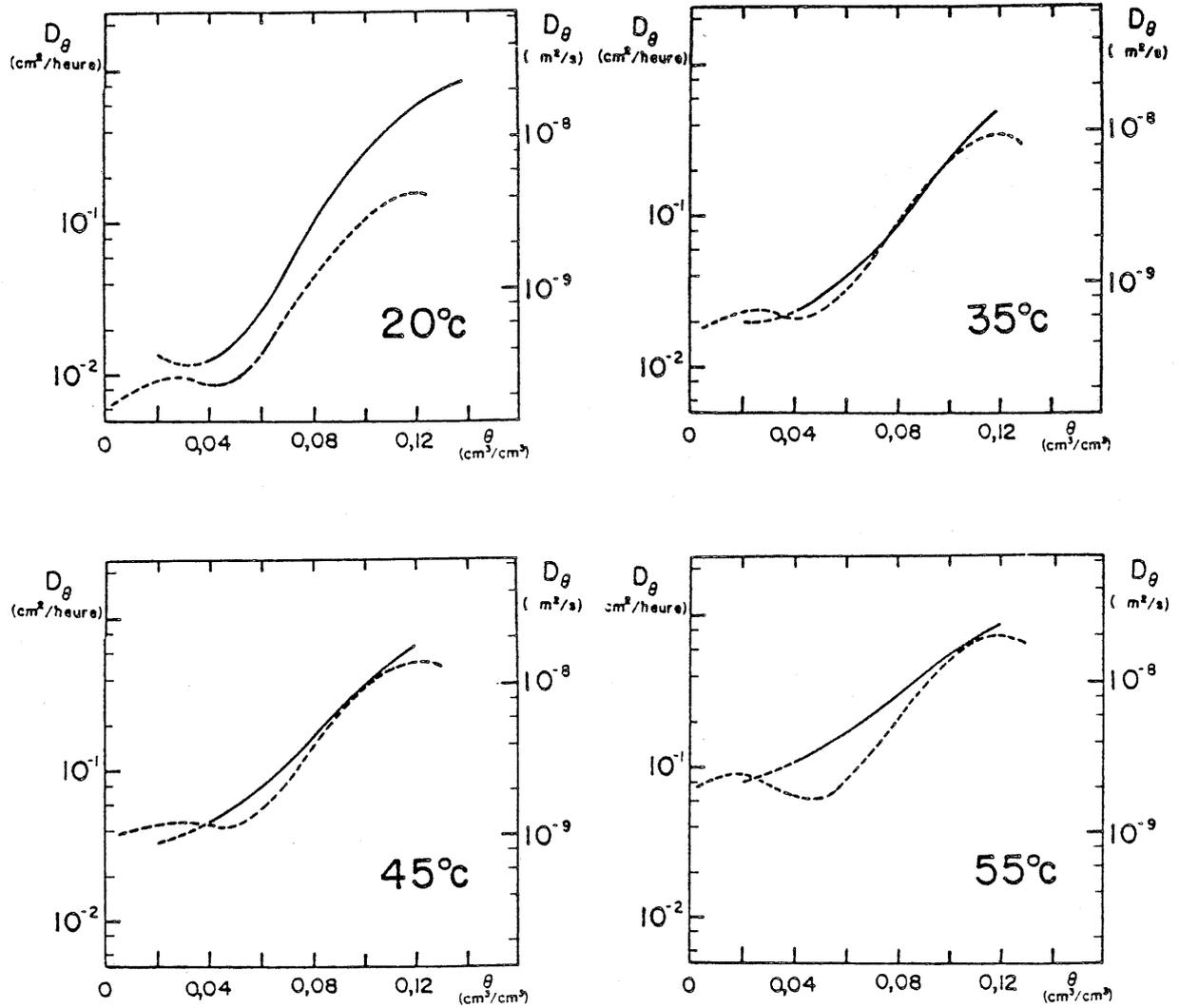


Figure IV.28 : APPLICATION DU MODELE DES SPHEROIDES ET COMPARAISON AUX DONNEES EXPERIMENTALES

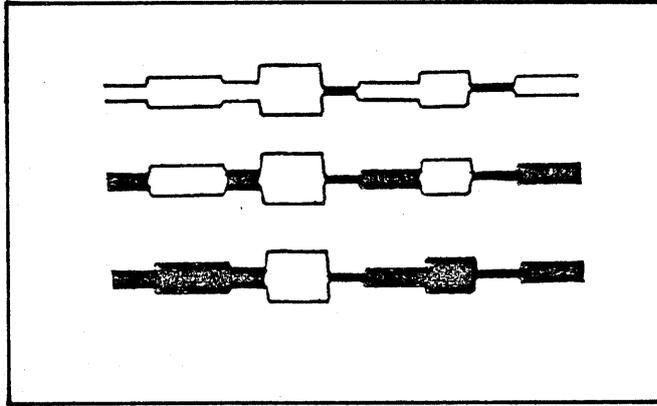


Figure IV.29 : EVOLUTION DE LA FORME DES ILOTS CAPILLAIRES AVEC LA TENEUR EN EAU.

Examinons maintenant (fig. IV.30) la capacité du modèle à rendre compte de l'effet de la température sur le coefficient D_0 , à teneur en eau fixée. On note que le modèle conduit à une bonne estimation de l'influence de la température aux teneurs en eau inférieures à $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ environ. Pour les teneurs en eau supérieures, il tend à surestimer la croissance de D_0 avec la température par rapport à celle qui est observée expérimentalement. Rappelons que le facteur physique le plus sensible à la température entre 20°C et 55°C est la masse volumique de la vapeur saturante, ρ_{vs} , multipliée par 6 environ dans cet intervalle, cependant que la viscosité n'est divisée que par un facteur 2. Les formules (IV.22), (IV.17) et (IV.19) montrent que

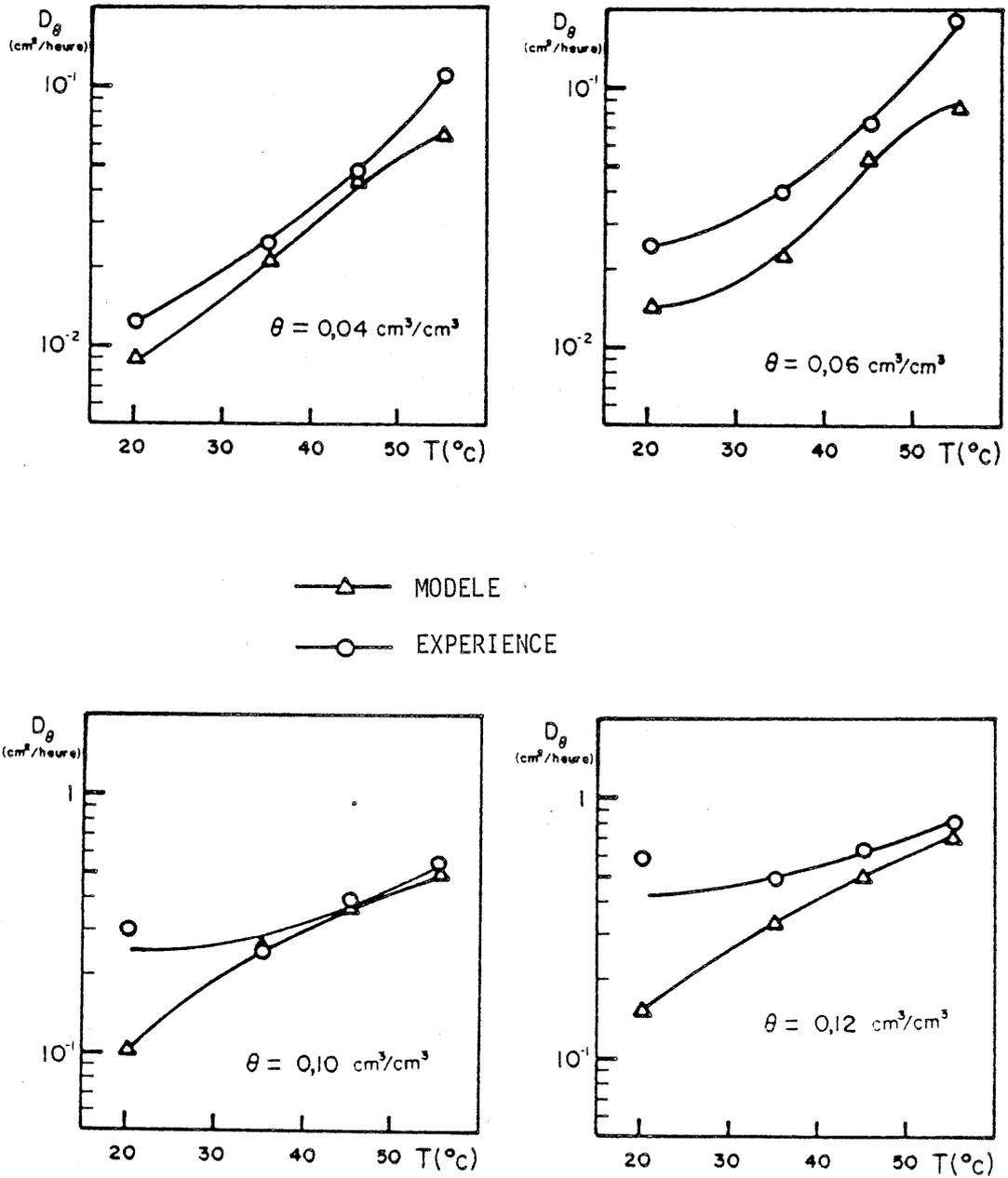


Figure IV.30 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE COEFFICIENT D_θ SELON LE MODELE DES SPHEROIDES ET SELON L'EXPERIENCE.

l'influence de ρ_{vs} (donc de la température) sur la valeur du coefficient de diffusion D_0 est en proportion de l'importance du rôle joué par le coefficient Δ_0 représentatif de la diffusion de la vapeur. L'aptitude du modèle à rendre compte de l'effet de la température indique donc si le rôle de chacune des phases y est correctement représenté. De ce point de vue, le modèle apparaît satisfaisant dans le domaine des teneurs en eau inférieures à $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ cependant qu'il surestime le rôle de la diffusion de vapeur aux plus fortes teneurs en eau. On rejoint ici la remarque faite aux paragraphes 4.4 et 4.5, selon laquelle l'hypothèse de la quasi-continuité de la phase liquide devient compatible avec les données expérimentales aux teneurs en eau supérieures à $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Dans ce domaine, c'est la phase gazeuse qui tend à devenir discontinue, et la diffusion de vapeur ne joue plus qu'un rôle mineur par rapport à l'écoulement visqueux. Un tel renversement des rôles ne peut évidemment être représenté par le modèle proposé, puisque celui-ci repose essentiellement sur la continuité du milieu gazeux. Aussi nous paraît-il juste de borner son domaine de validité aux teneurs en eau inférieures à $0,08 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ environ.

6. CONCLUSIONS ET COMPLEMENTS

6.1. Le rôle des phases dans le transfert

De l'ensemble des calculs et confrontations à l'expérience qui précèdent, on peut tirer une conception d'ensemble assez cohérente du rôle joué par les différentes phases et les différents processus dont elles sont le siège dans le transfert observable à l'échelle macroscopique, dans les conditions d'une imbibition du matériau par apport d'eau liquide.

Aux teneurs en eau faibles, qu'on peut situer pour toutes les températures ayant fait l'objet d'expériences entre 0 et $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, l'eau condensée est essentiellement sous forme adsorbée, en l'absence de condensation capillaire. Les transferts ont lieu alors essentiellement dans la phase gazeuse, sous forme de diffusion mixte. La vapeur d'eau est en mesure d'emprunter des chemins composés des pores de plus grandes dimensions, qui sont donc probablement assez bien interconnectés entre eux. Les pores les plus fins où la diffu-

sion est de caractère plus fortement effusif ne sont pas traversés par une part importante du flux, de sorte, que l'estimation des coefficients de transfert en considérant la diffusion comme purement moléculaire n'est pas radicalement fautive. L'eau adsorbée ne semble pas contribuer au transfert dans ce domaine de teneur en eau.

Dans le domaine des teneurs en eau comprises entre 0,04 et 0,08 cm^3/cm^3 environ, l'eau capillaire occupe les pores dans l'ordre croissant des rayons. Elle ne forme cependant pas d'amas connectés entre eux, et se présente sous forme d'îlots séparés les uns des autres. Ces îlots contribuent néanmoins au transfert de façon importante et croissante avec la teneur en eau en créant localement des court-circuits. Mais la contribution des îlots d'eau capillaire au coefficient de transfert macroscopique ne se traduit pas par la simple addition d'un coefficient de transfert du liquide à celui de la vapeur. La combinaison des flux microscopiques dans la vapeur et dans l'eau capillaire peut s'exprimer de façon assez satisfaisante au moyen d'un schéma représentant les îlots liquides sous forme de sphéroïdes de plus en plus allongés à mesure que la teneur en eau augmente.

Enfin, dans le domaine des teneurs en eau supérieures à 0,08 cm^3/cm^3 l'hypothèse d'une phase liquide qui devient continue, à travers des chemins composés de pores de toutes dimensions, devient vraisemblable. La phase gazeuse tend, dans ce domaine, à se présenter à son tour sous forme d'îlots séparés et son rôle dans la valeur des coefficients de transfert diminue jusqu'à disparaître. Les coefficients de transfert macroscopiques résultent alors essentiellement des lois de l'écoulement visqueux à partir d'une teneur en eau de l'ordre de 0,10 cm^3/cm^3 . La représentation de l'eau capillaire par des sphéroïdes perd sa validité aux environs de cette valeur.

Examinons maintenant quelques observations expérimentales qui n'ont pas trouvé d'explication dans les développements précédents.

6.2. Défaillances de la loi $\theta(u)$. Effets d'hétérogénéité

Nous avons noté au paragraphe 1.2 qu'au cours de certaines des expériences, la règle d'évolution de la teneur en eau en fonction de la variable unique $u = x/\sqrt{t}$, était mise en défaut par les mesures prises au delà d'une certaine distance à l'extrémité alimentée en eau de l'éprouvette.

(Fig. IV.3). Ces sections s'humidifient plus tardivement que ne le laisseraient prévoir l'évolution de la teneur en eau dans les autres sections. Cette observation peut s'expliquer par un effet de l'hétérogénéité du matériau. L'existence d'une loi unique $\theta(u)$ repose en effet sur l'hypothèse que le coefficient de diffusion D_θ n'est fonction que de la teneur en eau. Dans une éprouvette hétérogène, il faut en fait considérer que chaque point du matériau a ses propres caractéristiques et notamment sa propre loi d'évolution de D_θ en fonction de θ . Le dépouillement des essais en prenant ainsi en compte l'hétérogénéité de l'éprouvette aurait été inextricable et n'aurait sans doute abouti à aucun résultat analysable. Notre démarche a donc consisté à considérer qu'au delà des effets d'hétérogénéité, il est possible de caractériser une éprouvette donnée de façon globale par un coefficient moyen D_θ fonction de la teneur en eau, indépendamment du point du milieu. Les effets d'hétérogénéité n'ont été estimés que par le biais de différences d'échantillonnage, en comparant les évolutions du coefficient D_θ obtenues avec deux éprouvettes soumises à des essais identiques. Notre démarche consiste à admettre la validité de la notion de propriétés moyennes pour une éprouvette donnée. Or des études [134, 135, 136] montrent que dans certains cas, l'effet des hétérogénéités ne peut être ignoré, ni résumé par la simple prise en compte d'une valeur moyenne des coefficients.

On peut envisager un effet de ce type pour expliquer le comportement de certaines sections au cours de quelques essais. Si en effet, une zone de l'éprouvette possède accidentellement un coefficient de diffusion plus faible que le reste, la progression du profil de teneur en eau s'y trouve ralentie, et ce retard se répercute sur les sections situées au delà. On peut aussi comprendre pourquoi cet effet se manifeste préférentiellement aux températures les plus élevées. L'influence des hétérogénéités du matériau est en effet, comme on le voit sur la figure (IV.7), particulièrement grande aux faibles teneurs en eau, dans le domaine où domine la diffusion de la vapeur. Or la zone de l'éprouvette intéressée par ce type de transfert est d'autant plus étendue que la température est élevée. Ceci peut expliquer pourquoi les perturbations dues aux hétérogénéités se manifestent plus visiblement aux fortes températures. Une explication plus vraisemblable à nos yeux sera cependant avancée au chapitre V, paragraphe 6.3.

6.3. Teneur en eau au voisinage de l'origine

Nous avons précédemment noté, en examinant les profils-type (fig. IV.5), que la teneur en eau atteinte au voisinage de l'origine reste assez éloignée de la saturation évaluée par ailleurs à $0,17 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Cet effet est surtout sensible à la température de 55° . L'extrapolation du profil-type jusqu'à l'origine ne semble pas permettre d'atteindre la saturation théorique. Trois éléments peuvent être examinés en vue d'expliquer ce fait.

a) Le dispositif expérimental ne permettant pas de mesurer réellement la teneur en eau à l'origine on peut imaginer que le profil-type se prolonge vers l'origine par un segment à très forte pente jusqu'à une valeur proche de la saturation (figure IV.31). D'après la formule (IV.2)

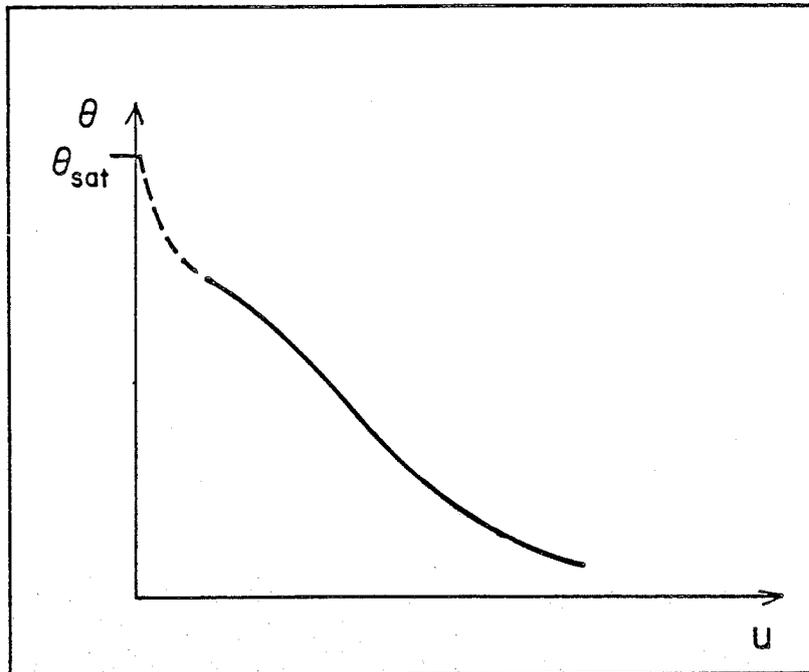


Figure IV.31 : FORME HYPOTHETIQUE DU PROFIL-TYPE AU VOISINAGE DE L'ORIGINE

ceci impliquerait avec l'augmentation de la pente $d\theta/du$, une diminution importante du coefficient de diffusion D_θ aux fortes teneurs en eau. Au paragraphe 4.4, nous avons montré qu'un modèle de connexion des pores en série aboutit effectivement à une décroissance significative de D_θ aux fortes teneurs en eau. Ceci donne une certaine vraisemblance à cette explication, mais, comme nous l'avons noté, les données manquent pour l'étayer de façon quantitative.

b) Dans tout ce qui précède, nous avons négligé l'effet que peut avoir la dissolution de certains constituants de la pâte de ciment dans l'eau. Examinons si cette dissolution, se produisant au voisinage de l'origine de l'éprouvette, peut avoir des conséquences appréciables.

La présence de solutés dans un liquide se traduit sur l'enthalpie libre du solvant par l'addition d'un terme de potentiel chimique. Le potentiel matriciel de l'eau, ϕ , qui s'exprime en unité de pression, se trouve alors augmenté d'un terme appelé pression osmotique ϕ_{os} . Dans le cas qui nous concerne de solutions très diluées, la pression osmotique s'exprime en fonction de la fraction molaire ξ du soluté ou des ions dans lesquels il se dissocie [1] :

$$\phi_{os} = - \frac{P_L RT}{M} \cdot \xi \quad (IV.26)$$

Le constituant le plus soluble de la pâte de ciment est la chaux $Ca(OH)_2$ dont la solubilité est de $1,65 \cdot 10^{-3}$ g/g à 20°C et $1,16 \cdot 10^{-3}$ g/g à 60°C. En admettant que la chaux donne naissance par dissociation à trois ions en solution, la pression osmotique d'une solution saturée peut être évaluée au maximum à 1,4 bar.

L'effet essentiel de ce potentiel chimique est de modifier l'expression de l'équilibre du liquide et de la vapeur d'eau, c'est à dire la Loi de KELVIN (I.3). L'expression de la Loi de LAPLACE (I.11) en revanche n'est pas affectée par la présence du soluté, si ce n'est par une modification probablement mineure de la tension superficielle.

Compte tenu de la très faible valeur de la pression osmotique, comparée aux valeurs du potentiel capillaire ou d'adsorption pour le plus large domaine de teneur en eau, une modification appréciable de la pression relative de la vapeur en équilibre avec l'eau condensée ne peut se produire qu'aux teneurs en eau voisines de la saturation. On peut donc prévoir que l'existence du potentiel chimique et de son gradient éventuel affecte principalement la diffusion de la vapeur, et seulement pour une teneur en eau voisine de la saturation. Or nous avons montré précédemment que pour ces valeurs de la teneur en eau, la continuité de la phase liquide est probablement établie, et le rôle joué par la diffusion de la vapeur dans le transfert global est négligeable. L'écoulement visqueux, qui domine, n'a pas de raison d'être affecté par la présence du soluté, si ce n'est sous l'effet d'une modification très mineure de la viscosité. Ces remarques rendent peu vraisemblable que la dissolution de la matrice solide puisse avoir un effet sensible sur les transferts. En particulier, les anomalies de la teneur en eau à l'origine pendant l'imbibition pourraient difficilement s'expliquer ainsi, d'autant moins que la solubilité de la chaux varie peu entre 20°C et 55°C.

c) Un dernier élément peut qualitativement être avancé. Nous avons montré au chapitre III (2.4) que l'équilibre local régnant dans un élément de volume, sur lequel nous avons fondé toute notre analyse, n'est sans doute atteint lors de l'imbibition du matériau, qu'à l'issue d'un processus complexe d'invasion capillaire des pores du milieu. Il est vraisemblable qu'au cours de ce processus, de l'air puisse se trouver emprisonné dans certains pores, et demeurer durablement occlus au sein d'une phase liquide qui a envahi la plus grande partie du volume poreux. De plus, lorsque de l'eau contenant une certaine quantité d'air dissout pénètre dans les pores du matériau, elle subit une importante chute de pression susceptible d'entraîner son dégazage et l'occlusion de l'air libéré. Ainsi, la saturation atteinte par imbibition capillaire pourrait être notablement inférieure à la saturation atteinte à l'issue d'un séjour prolongé dans l'eau, au cours duquel cet air piégé peut s'échapper lentement par dissolution et diffusion dans l'eau [113]. C'est sans doute l'explication la plus plausible de la teneur en eau observée à l'origine, mais on ne peut ni l'étayer quantitativement, ni expliquer pourquoi l'effet d'occlusion d'air se manifeste de façon plus sensible aux températures élevées.

C H A P I T R E V

ETUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE DE

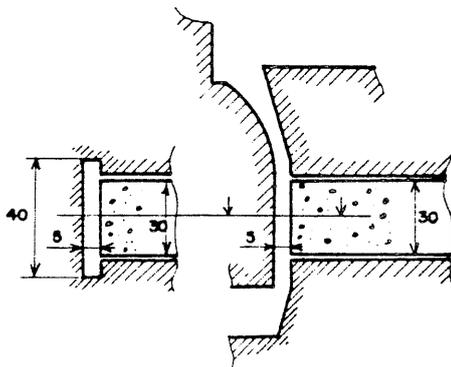
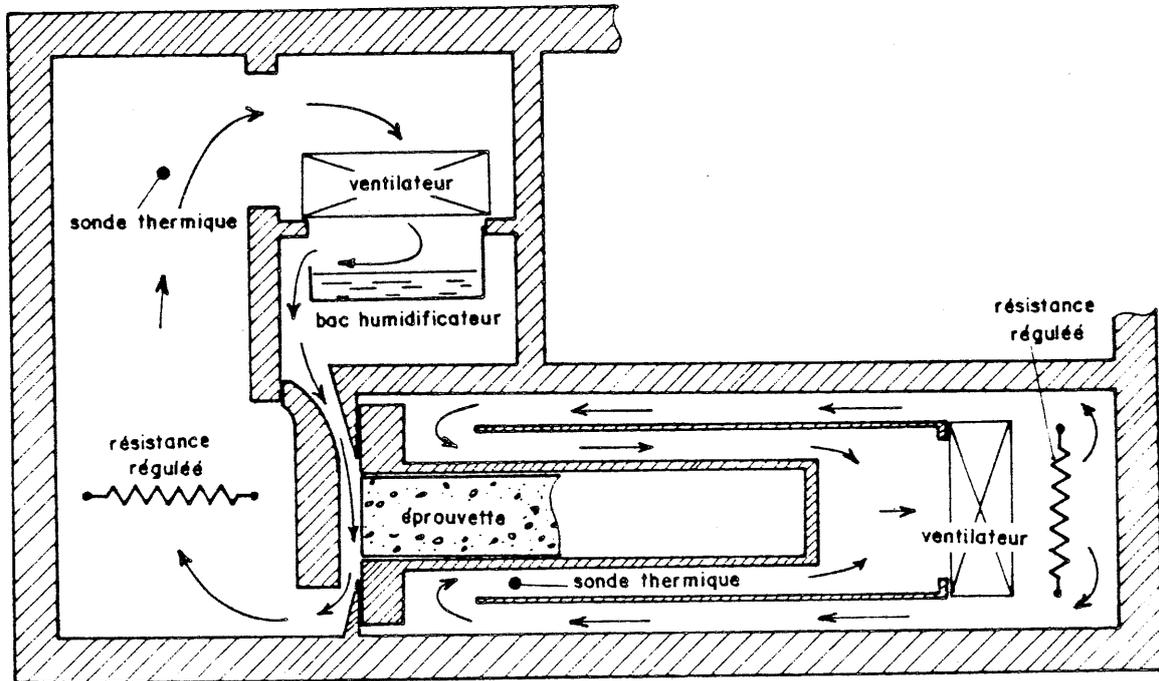
L'HUMIDIFICATION DU MORTIER PAR CONDENSATION

1. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.1. Appareillage et expériences réalisées

L'appareillage utilisé pour cette série d'expériences est décrit en détail en annexes VI et VII. La définition aussi précise que possible des conditions auxquelles est exposé l'échantillon dans le type d'expériences que nous étudions ici nécessite de bien connaître les performances et propriétés intrinsèques de l'appareillage. Une étude préalable détaillée a été consacrée à ce point, nous la rapportons également en annexe VII. Dans ce paragraphe, contentons nous d'une description sommaire du dispositif et des conclusions essentielles des études préliminaires.

Le schéma de principe du dispositif est représenté figure (V.1) Le boîtier isotherme contenant l'éprouvette de mortier est identique à celui qui a été utilisé pour la série B des essais d'imbibition. L'éprouvette, de section 3cm x 3cm, et dont la longueur était selon les essais de 15 cm ou 7,5 cm, est contenue dans un porte-éprouvette ouvert à une face. Le compartiment droit du boîtier permet d'assurer, autour du porte-éprouvette, une circulation d'air à température régulée, destinée à réaliser les conditions d'isothermie de l'essai. Dans le compartiment gauche circule en circuit fermé de l'air à une température en principe égale à celle du compartiment droit. En fait, cette égalité est imparfaitement assurée (annexe VII). Cet air passe, à la sortie du ventilateur, sur un bac contenant de l'eau, où il s'humidifie. Différents éléments (annexe VII) nous permettent d'affirmer qu'après l'introduction de l'eau dans le bac, au bout d'un temps très court par rapport à la durée d'une expérience, l'air qui circule dans le compartiment gauche est dans un état voisin de la saturation. Avant son passage sur la face de l'éprouvette qui communique avec le compartiment gauche, cet air est accéléré par un convergent et atteint, dans le canal au contact de l'éprouvette, une vitesse moyenne de l'ordre de 6 m/s qui assure un écoulement turbulent.



CANAL D'ALIMENTATION DE L'ÉPROUVETTE

Figure V.1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LES ESSAIS D'HUMIDIFICATION PAR CONDENSATION.

La section origine de l'éprouvette est ainsi exposée à un courant d'air saturé d'humidité dans des conditions d'écoulement assez bien définies. Pour réaliser dans l'éprouvette un transfert unidirectionnel selon sa longueur, il est nécessaire d'assurer, avec un soin particulier dans ce type d'essais, une bonne imperméabilisation des cinq autres faces. Un vernis en aérosols a été utilisé dans les premiers essais, puis une résine donnée pour étanche à la vapeur par le fabricant. A titre de vérification, d'autres essais ont été conduits en superposant à ce vernis plusieurs couches de feuille d'aluminium adhésive et en obturant soigneusement l'espace compris entre l'éprouvette et le porte-éprouvette, de façon à l'isoler du compartiment où circule l'air humide. Ces trois dispositions expérimentales ont conduit à des résultats présentant les mêmes caractéristiques essentielles. Mais quantitativement, on a pu observer une humidification moins importante des sections éloignées de l'origine dans les essais pour lesquels l'imperméabilisation avait été réalisée avec le plus de soin. Ceci confirme l'importance de ce point. Dans la suite, nos interprétations porteront sur les essais réalisés avec la meilleure imperméabilisation.

Le déroulement d'un essai est le suivant. Pendant une durée de trois à quatre jours, l'éprouvette sèche est placée dans le boîtier et la régulation thermique des deux compartiments est mise en fonctionnement, de façon à uniformiser à la valeur voulue la température de l'ensemble du dispositif. Dans cette phase, le bac humidificateur est vide, et du gel de silice est placé dans le compartiment gauche, de façon à sécher l'air qui y circule. La phase préliminaire est également mise à profit pour procéder aux mesures gammamétriques à sec aux sections de mesure choisies. A l'instant considéré comme origine de l'essai, de l'eau est introduite dans le bac humidificateur. Les mesures gammamétriques sont ensuite poursuivies pendant la durée de l'essai, c'est à dire généralement une quinzaine de jours, et dans certains cas cinq jours.

Plusieurs essais d'une durée de 15 à 20 jours ont été réalisés aux températures de 30°C et 55°C, avec des éprouvettes initialement dans l'état que nous avons défini comme sec. Le vernis est appliqué sur les faces latérales après le séchage à l'étuve. Parmi ces essais nous retiendrons principalement dans notre présentation ceux qui ont été réalisés avec la meilleure imperméabilisation latérale, bien que les autres présentent les mêmes caractères essentiels au moins du point de vue qualitatif (fig. V.4).

D'autres essais ont été réalisés à 30°C sur des éprouvettes de teneur en eau initiale non nulle. La réalisation de telles expériences présente deux difficultés. En premier lieu, il est délicat d'obtenir dans une éprouvette massive une teneur en eau uniforme. L'utilisation d'une atmosphère d'humidité contrôlée par solution saline aurait certainement demandé un temps de séjour élevé, si l'on en juge par le temps d'équilibrage, estimé à une quinzaine de jours au chapitre II, nécessaire pour des échantillons d'épaisseur quatre fois moindre. Nous avons adopté une procédure plus rapide. L'éprouvette, non vernie, est immergée dans l'eau et imbibée jusqu'à obtenir une prise de poids correspondant approximativement à la teneur en eau désirée. Elle est ensuite enfermée dans un récipient étanche et mise à l'étuve à 75°C pendant une quinzaine de jours. Cette opération a pour but de permettre à l'eau initialement absorbée par capillarité de diffuser, s'évaporer et recondenser au sein du matériau et de s'y répartir d'une façon qu'on espère uniforme. Le poids atteint à la fin du séjour à l'étuve permet de calculer la teneur en eau moyenne de l'éprouvette. Elle est ensuite vernie sur ses faces latérales et soumise à l'expérience. On ne peut affirmer avec certitude que la teneur en eau obtenue par ce procédé est uniforme.

La seconde difficulté réside dans la phase préliminaire de l'essai, durant laquelle la circulation d'air à une humidité non contrôlée le long de la face origine de l'éprouvette risque de perturber son état initial. Nous l'avons résolue au mieux, en adoptant durant la phase préliminaire, un régime minimum du ventilateur dans le compartiment gauche, de façon à assurer l'homogénéisation de la température, tout en limitant la convection au voisinage de l'éprouvette.

Quatre essais d'une durée de 5 ou 15 jours ont ainsi été conduits à la température de 30°C, avec des teneurs en eau initiales de 0,036 ; 0,065 et 0,073 cm³/cm³ en moyenne.

1.2. Résultats expérimentaux. Premières remarques

A l'issue d'un essai, on dispose de mesures de la teneur en eau en fonction du temps, aux différentes abscisses de mesure sélectionnées.

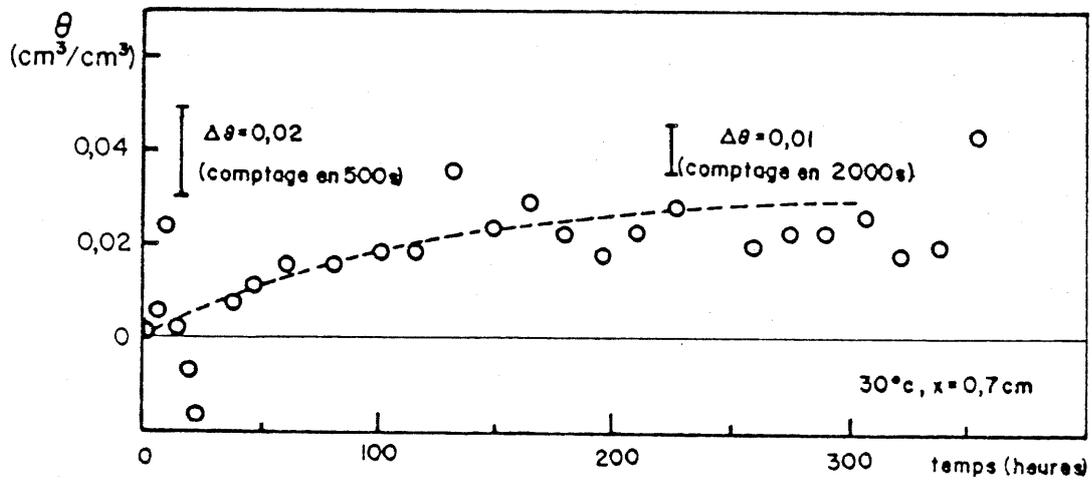
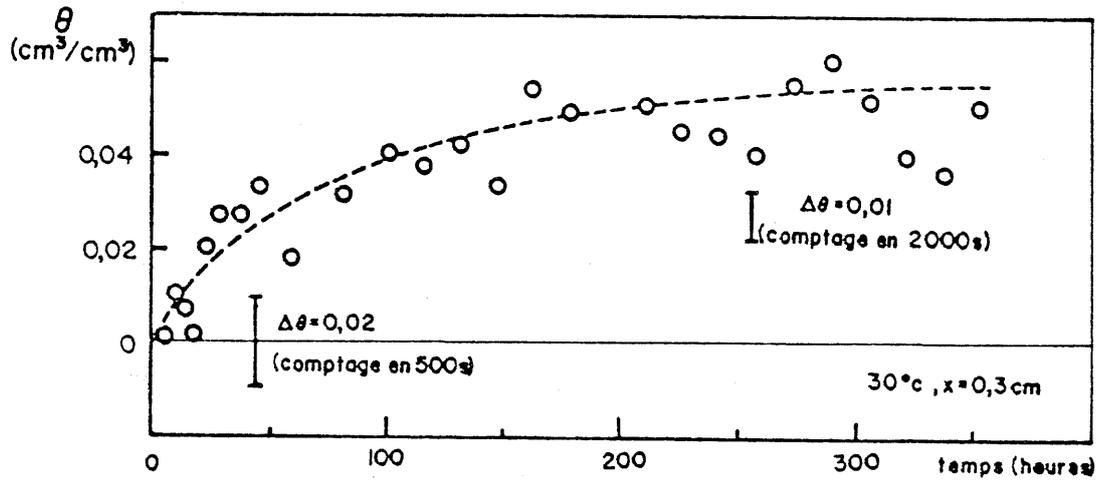


Figure V.2 : EXEMPLES D'EVOLUTION DE LA TENEUR EN EAU EN FONCTION DU TEMPS DANS UNE SECTION DONNEE

La figure V.2 montre deux exemples typiques d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps dans une section donnée. La dispersion des points de mesure autour de l'évolution moyenne est compatible avec l'incertitude due à la mesure gammamétrique, telle qu'on l'a évaluée à l'annexe VI. Un lissage manuel de ces graphiques est opéré, puis on établit, à partir de ces courbes, les profils de teneur en eau à différents instants. Les figures V.3, V.4, V.6 et V.7 présentent différents profils de teneur en eau au cours des essais.

La figure V.3 présente l'évolution du profil de teneur en eau en fonction du temps aux températures de 30°C et 55°C telle qu'elle résulte des essais réalisés avec l'imperméabilisation latérale la plus soignée. Ces profils mettent en évidence une nouvelle fois l'influence importante de l'hétérogénéité du matériau. La cinétique d'humidification en une section donnée n'est pas en effet déterminée exclusivement par son éloignement par rapport à la face exposée à l'air humide. Chacun des points de l'éprouvette paraît avoir son propre comportement. Néanmoins, on observe que si, dans les premiers millimètres du matériau la teneur en eau atteint en fin d'essai des valeurs appréciables, elle ne dépasse jamais $0,03 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ dans le reste de l'éprouvette. Au delà du premier centimètre, les profils de teneur en eau présentent une pente moyenne très faible et même presque nulle à la température de 55°C, cependant qu'un gradient considérable apparaît, en fin d'essai, lorsqu'on s'approche de l'origine. Soulignons à nouveau que l'allure de ces profils de teneur en eau, ainsi que la vitesse à laquelle ils évoluent sont très différentes de celles qui avaient été observées au cours des expériences d'imbibition. Les deux caractères essentiels des profils de teneur en eau que nous venons de mettre en évidence - gradients forts au voisinage de l'origine, très faibles dans le reste de l'éprouvette - vont évidemment déterminer toute l'analyse que nous allons mener des processus de transfert en jeu. Il convient donc de s'assurer que ces observations sont significatives, et d'évaluer leur portée quantitative.

Concernant la teneur en eau au voisinage de l'origine, dans la zone de fort gradient, sa connaissance ne repose, au mieux, que sur deux ou trois sections de mesure. L'épaisseur du faisceau gammamétrique, de 2 mm, interdit de pratiquer un nombre plus grand de mesures dans cette zone où semblent se produire des phénomènes importants, mais qui ne s'étend que sur

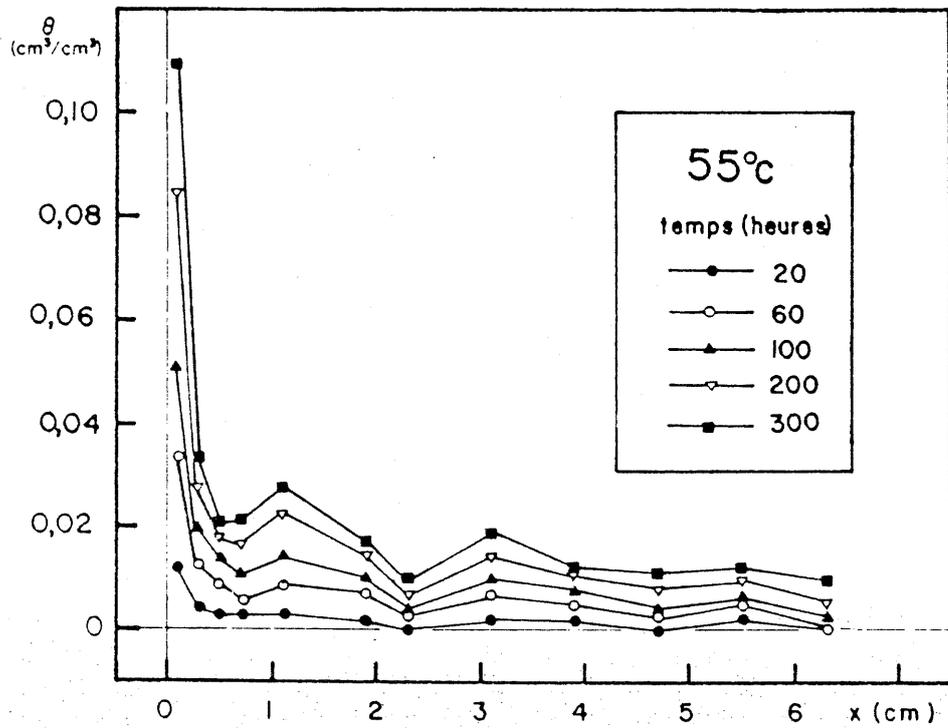
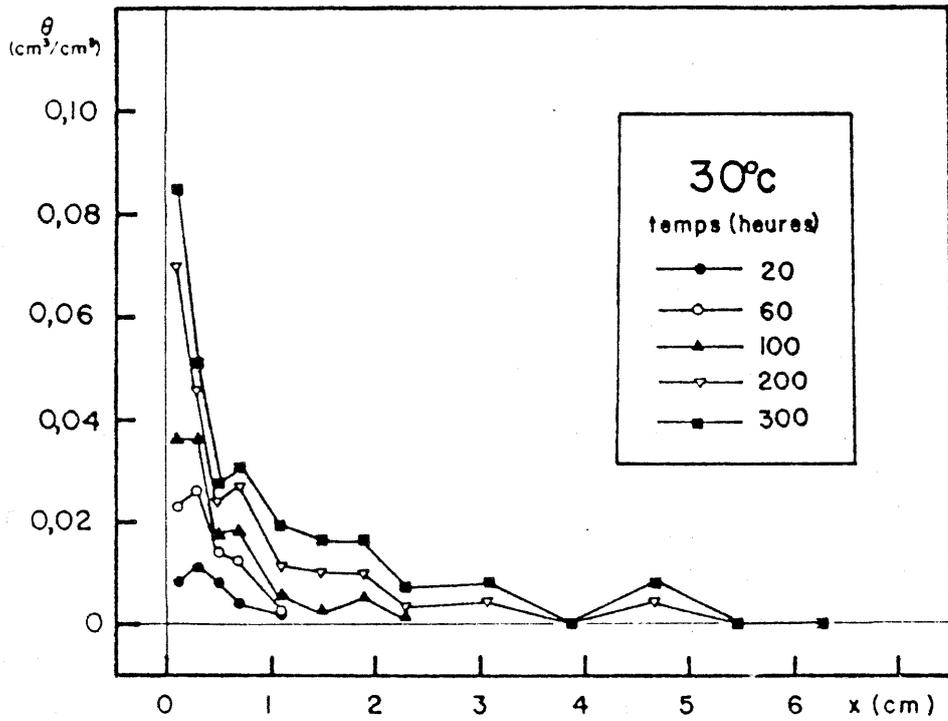


Figure V.3 : EVOLUTION EXPERIMENTALE DU PROFIL DE TENEUR EN EAU (teneur en eau initiale nulle)

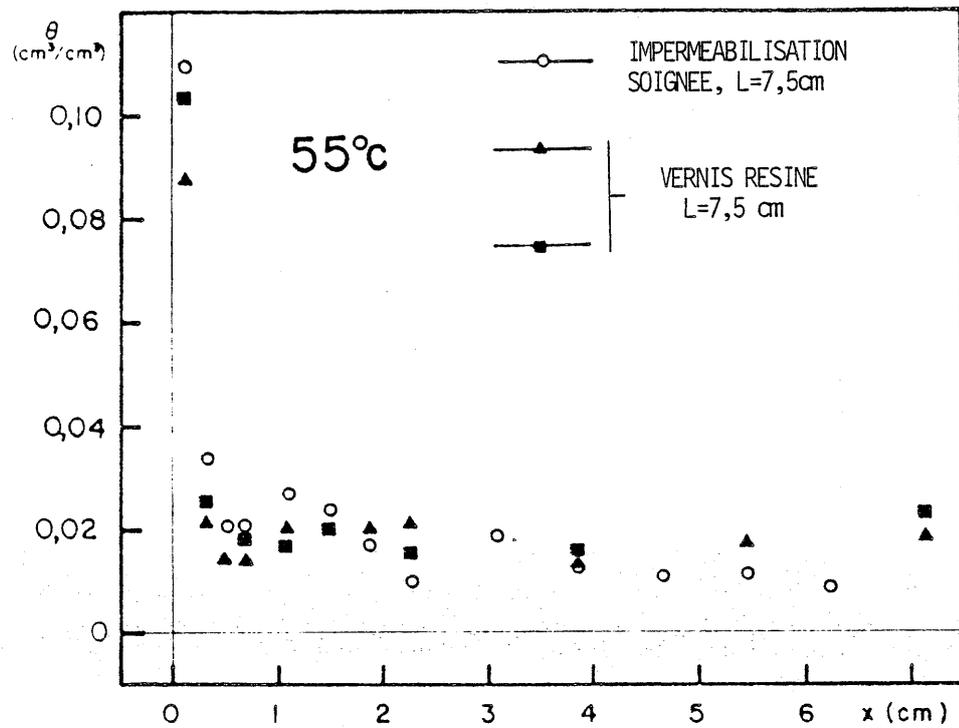
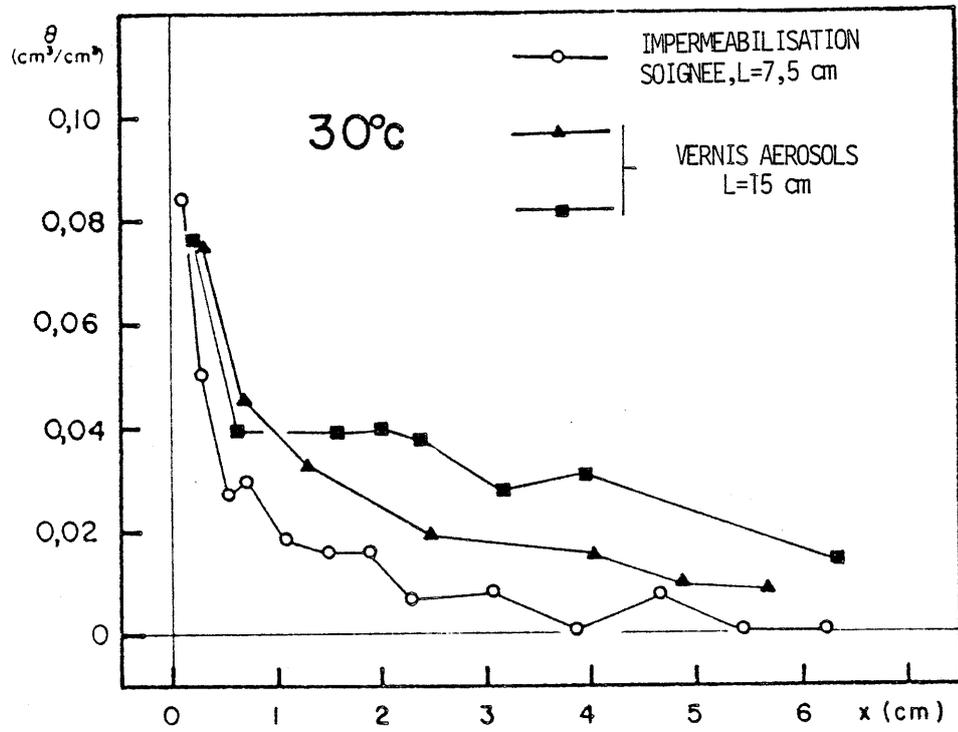


Figure V.4 : INFLUENCE DE LA QUALITE DE L'IMPERMEABILISATION SUR LE PROFIL DE TENEUR EN EAU A 300 HEURES.

quelques millimètres. En vue d'obtenir les meilleures informations possibles sur la zone immédiatement voisine de l'origine, nous avons choisi la première section de mesure à une abscisse de 1 mm, le faisceau gammamétrique d'épaisseur 2 mm affleurant alors la face origine (fig. V.5). Ce choix a eu cependant une conséquence néfaste : il suffisait en effet d'une très légère perturbation de la position du faisceau pour que celui-ci passe en partie à côté de l'éprouvette, rendant la mesure inexploitable. Ceci s'est produit au cours de certains essais, pour lesquels une partie des mesures dans la première section a été perdue. D'autre part, (fig. V.5) les mesures affectées aux abscisses 1, 3, 5 mm ... sont en fait représentatives d'une moyenne dans l'épaisseur du faisceau, c'est à dire dans les intervalles 0-2, 2-4, 4-6 mm ... Il résulte de ces remarques que, si l'existence de fortes teneurs en eau au voisinage de l'origine et d'une zone de fort gradient dans les premiers millimètres a pu

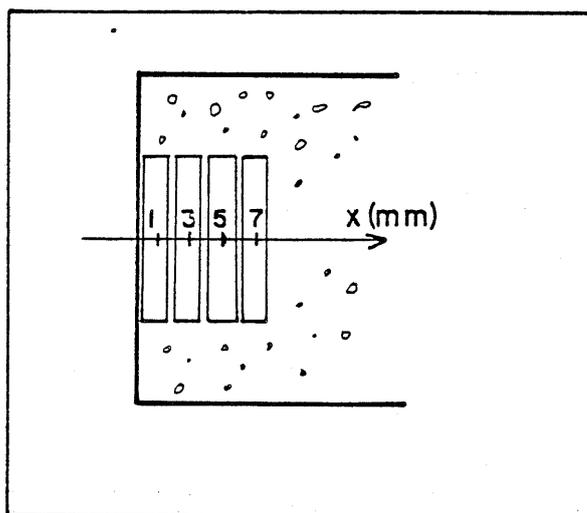


Figure V.5 : MESURES AU VOISINAGE DE L'ORIGINE.

être mise en évidence de façon incontestable, il convient d'être très réservé quand aux valeurs mesurées de ces teneurs en eau et de ce gradient. Celles-ci doivent être prises plus comme des ordres de grandeur que comme de véritables mesures, et il en résultera évidemment une forte incertitude sur la valeur des coefficients de transfert déterminés à partir de ces points expérimentaux.

Examinons maintenant la validité des mesures dans le reste de l'éprouvette, dans lequel ont été mises en évidence des valeurs de la teneur en eau faibles et ne décroissant que lentement avec l'abscisse. Il s'agit de savoir si ces teneurs en eau résultent effectivement d'un transfert longitudinal au sein du matériau, ou si elles sont affectées par une absorption latérale de vapeur d'eau. Cette question est liée à celle de la qualité de l'imperméabilisation latérale. La figure V.4 établit la comparaison entre les profils obtenus au bout de 300 h d'expérience pour différents essais. Aucune différence significative n'est observée, pour les essais à 55°C, entre les résultats obtenus respectivement avec le vernis résine, et avec l'imperméabilisation la plus soignée. En revanche, pour les essais à 30°C, il apparaît que l'emploi du vernis aérosol conduit à une humidification plus importante, et médiocrement reproductible, des parties de l'éprouvette les plus éloignées de la face exposée à l'air humide. Celle-ci peut être attribuée en partie, non au transfert longitudinal au sein de l'éprouvette, mais à l'absorption par les faces latérales de vapeur d'eau présente dans le mince espace entre éprouvette et porte-éprouvette. Nous éliminerons donc ces deux essais dans la suite, et ne retiendrons que ceux qui ont été réalisés avec une bonne imperméabilisation. Dans ce cas, nous estimerons représentatives d'un transfert longitudinal les valeurs mesurées de la teneur en eau.

Enfin, les figures V.6 et V.7 montrent l'évolution du profil de teneur en eau pour les essais sur éprouvettes préalablement humidifiées, à la température de 30°C. Si on les considère du point de vue de l'augmentation de teneur en eau par rapport à la valeur initiale, leur allure, à temps donné, est proche de celle des profils obtenus sur éprouvette sèche. Sur trois des quatre figures présentées, l'augmentation du gradient de teneur en eau au voisinage immédiat de l'origine ne se manifeste pas de façon très spectaculaire. La raison peut en être que les mesures ont été interrompues au bout de 120 h seulement, ou bien qu'aucune mesure n'est disponible à 1 mm de l'origine. Sur l'essai à teneur en eau initiale $0,065 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, pour lequel on dispose de la

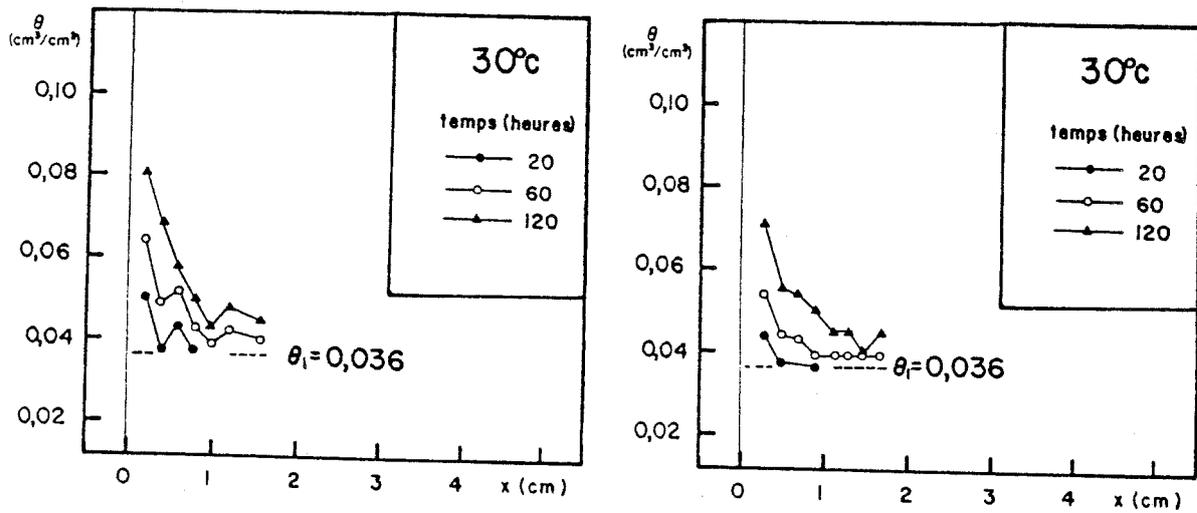


Figure V.6 : EVOLUTION DU PROFIL DE TENEUR EN EAU
(Teneur en eau initiale $0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ environ)

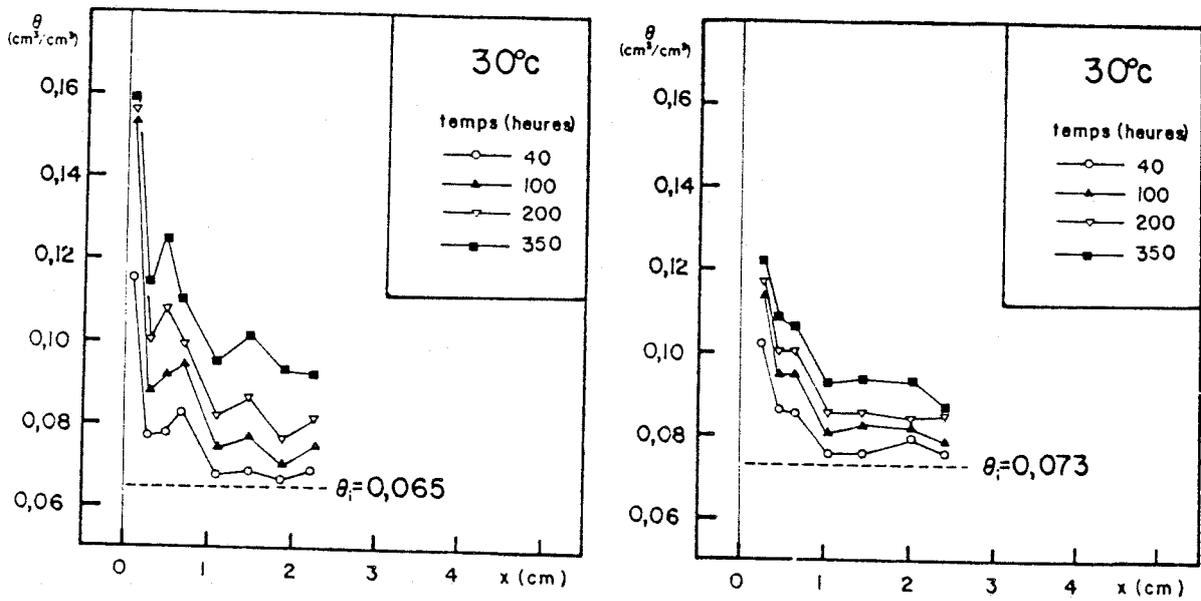


Figure V.7 : EVOLUTION DU PROFIL DE TENEUR EN EAU
(Teneur en eau initiale voisine de $0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$)

mesure à l'abscisse 1 mm, un fort gradient apparaît nettement à proximité de l'origine.

1.3. Démarche de l'interprétation

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons tenter d'expliquer les comportements très différents de l'eau vis à vis du mortier, selon qu'elle est apportée sous forme de liquide ou sous forme de vapeur condensable. Quatre principes explicatifs seront examinés : 1) La résistance d'origine aérodynamique et thermique offerte par les couches d'air circulant le long de la face exposée du mortier. 2) L'existence, dans le matériau, de processus de transfert radicalement différents selon le mode d'apport de l'eau. 3) L'influence d'un gradient de température le long de l'éprouvette. 4) L'hypothèse d'un déséquilibre entre les phases gazeuse et condensée de l'eau au sein du matériau.

Il convient d'insister sur deux points. La précision des données expérimentales, ainsi que le contrôle des conditions au cours des essais, notamment de l'uniformité de la température, sont médiocres. L'influence réelle de certains de ces facteurs ne pourra donc être estimée avec exactitude. Leur évaluation maximale nous permettra cependant de conclure pour certains d'entre eux, que les perturbations qu'ils entraînent, sans être totalement négligeables, ne sont pas suffisantes pour expliquer à elles seules les comportements observés expérimentalement.

En second lieu, dans le cadre de chacune de ces interprétations, nous affecterons aux divers coefficients des valeurs, sur la base des données expérimentales. La qualité de ces dernières ne nous permettent pas d'attribuer à ces estimations valeur de *véritables mesures* des coefficients étudiés. Notre but est de montrer la cohérence de certaines de ces explications, en les fondant sur des valeurs numériques adéquates des paramètres, dont on ne pourra dire cependant qu'elles résultent directement de l'expérience.

Nous étudions dans ce chapitre un processus d'humidification par condensation, identique à celui qui nous avait permis, au chapitre II, de déterminer expérimentalement les isothermes de sorption du mortier. Nous

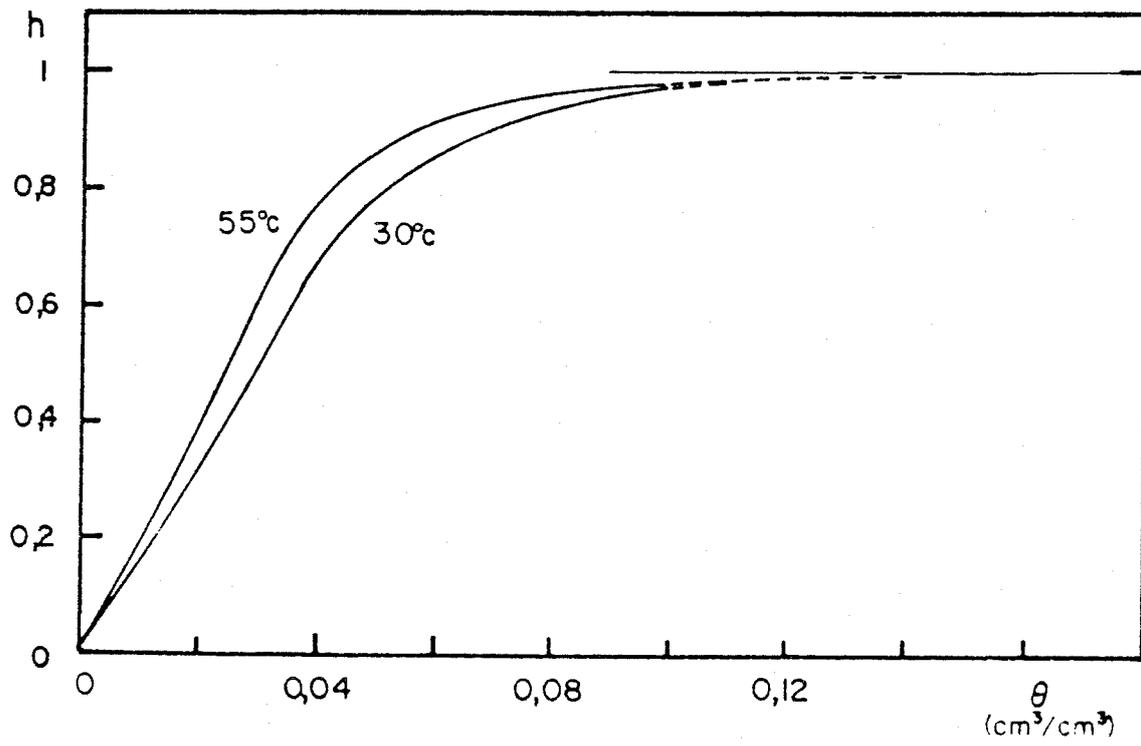


Figure V.8 : ISOTHERMES DE SORPTION EN CONDENSATION

somme donc fondés à considérer que la relation d'équilibre entre pression relative et teneur en eau établie expérimentalement alors est valable au cours du processus en jeu ici et peut être appliquée à son étude. Les isothermes de sorption à 30° et 55° que nous utiliserons dans la suite sont représentés sur la figure V8. Ils ont été établis par lissage des données expérimentales obtenues au chapitre II. En ce qui concerne la température de 30°C, une interpolation entre les données à 20°C et 35°C a été pratiquée. Les données expérimentales se limitent toutefois aux teneurs en eau inférieures à 0,10 cm³/cm³ environ. L'extrapolation pour les teneurs en eau supérieures, qui nous sera nécessaire pour certains calculs, a été faite à partir du modèle de sorption exposé au chapitre II, en utilisant la répartition des volumes poreux fournis par la porosimétrie au mercure.

Pour l'étude des coefficients de transfert dans les conditions de la condensation de vapeur, nous avons choisi d'adopter comme variable descriptive la pression relative h , à la place de la teneur en eau θ , et par conséquent, dans l'hypothèse de l'équilibre local, de travailler sur la base de l'équation de transfert :

$$J = - \rho_{vs} D_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.23})$$

Les mécanismes du transfert seront donc ici caractérisés par la valeur du coefficient de diffusion D_h . On peut objecter à ce choix que la variable h n'est pas mesurée directement pendant les expériences. Mais la connaissance, sans réserve théorique, pour les processus que nous étudions dans ce chapitre, de la relation d'équilibre entre h et θ permet de passer aisément de la variable mesurée, θ , à la variable de travail, h , si l'on admet l'équilibre local.

Plusieurs raisons, qui s'éclaireront par la suite, nous ont conduit à adopter cette méthode. Indiquons seulement ici que, pour l'essentiel des essais réalisés, la teneur en eau reste, dans la plus grande partie de l'éprouvette, inférieure à 0,04 cm³/cm³. Nous avons montré au chapitre précédent, que pour ces valeurs de θ , la diffusion de la vapeur est le phénomène dominant, faisant de D_h le coefficient le plus directement interprétable, et comparable, notamment au coefficient de diffusion moléculaire D_0 . On peut

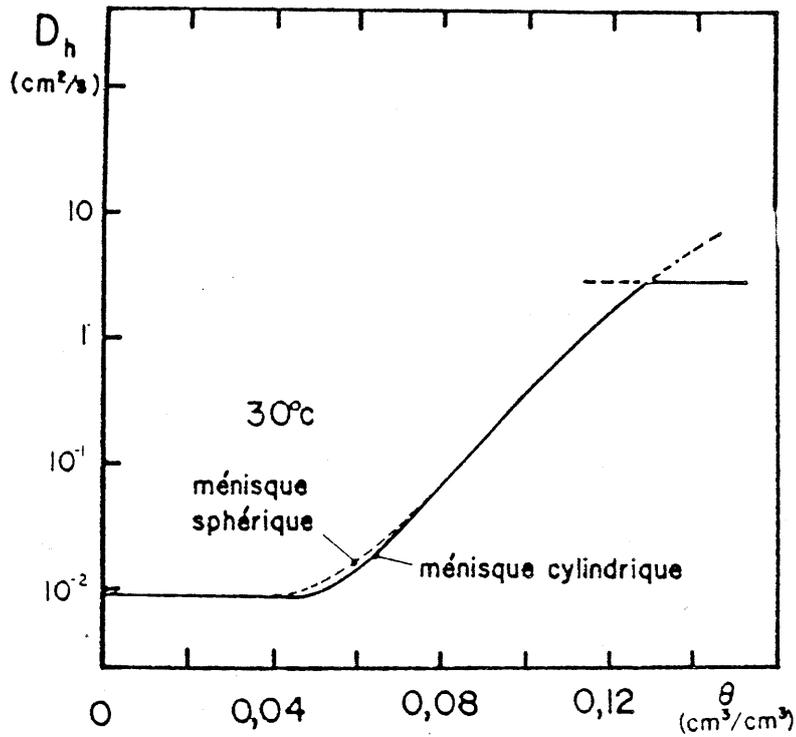


Figure V.9 : COEFFICIENT DE DIFFUSION D_h D'APRES LES EXPERIENCES D'IMBIBITION (30°C)

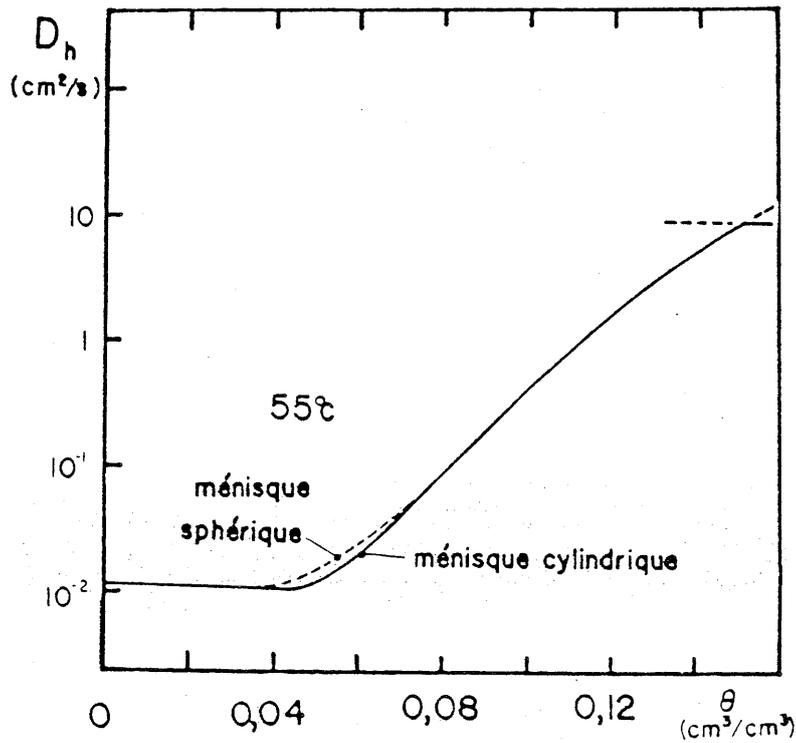


Figure V.10 : COEFFICIENT DE DIFFUSION D_h D'APRES LES EXPERIENCES D'IMBIBITION (55°C)

encore objecter que, la relation entre h et θ n'étant connue qu'indirectement pour les teneurs en eau élevées, son estimation érronée dans ce domaine est susceptible d'entraîner des erreurs importantes. En premier lieu, les teneurs en eau mesurées durant les essais ne dépassent pratiquement jamais le domaine où les isothermes de sorption ont été obtenus expérimentalement. C'est donc seulement dans les simulations numériques que nous risquons d'avoir à traiter de telles valeurs. En second lieu, à l'issue de l'étude de l'imbibition menée au chapitre IV, aucune information expérimentale consistante n'a pu être obtenue sur la valeur du coefficient D_θ dans le domaine des teneurs en eau élevées. Seuls les modèles nous ont permis quelques conjectures sur la nature des transferts dans ce domaine. Il en résulte que le choix de maintenir la teneur en eau comme variable de travail, aurait abouti à la même difficulté aux fortes teneurs en eau.

Au cours des développements qui suivent nous allons être amenés à utiliser, comme base de comparaison ou comme données pour des simulations numériques, les valeurs du coefficient de diffusion D_h , tel qu'il résulte des expériences d'imbibition. Comme nous l'avons indiqué, le modèle dit des ellipsoïdes conduit, pour ce processus, à des valeurs concordant avec les données expérimentales, dans un domaine de teneur en eau que nous avons estimé limité à $0,12 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, hors duquel nous ne disposons d'ailleurs pas de référence expérimentale. Les figures V.9 et V.10 représentent, pour les températures de 30°C et 55°C , les valeurs du coefficient D_h ainsi calculé. Deux variantes, qui diffèrent très peu, sont présentées. L'une correspond à l'application de la Loi de LAPLACE avec ménisque capillaire sphérique, l'autre au cas d'un ménisque cylindrique. C'est ce dernier cas qu'il convient de retenir en toute rigueur dans l'étude du processus d'humidification par condensation, mais on voit que l'incidence pratique de cette option sur la valeur de D_h est négligeable. Il n'en est pas de même en ce qui concerne l'isotherme de sorption, pour lequel on note, sur la figure IV.11 du chapitre précédent, des différences plus accusées, notamment aux fortes teneurs en eau. Dans le domaine des fortes teneurs en eau, il nous faut adopter pour D_h une valeur qu'on ne peut fonder sur des données purement expérimentales. Reprenant les conclusions du chapitre IV, paragraphes 4.4 et 4.5, il nous a paru raisonnable de limiter le coefficient D_h à la valeur maximale qu'il atteint, aux fortes teneurs en eau, d'après le modèle des pores connectés en série (figure IV.19). Ce plafond est indiqué sur les figures V.9 et V.10.

2. L'INTERFACE AIR-MATERIAU

2.1. Le flux de vapeur vers l'éprouvette

La face origine ($x = 0$) de l'éprouvette est exposée à l'écoulement d'air humide dans les conditions qui sont rappelées sur la figure V.11. Dans le canal dont cette face coïncide avec l'une des parois, l'écoulement d'air a une vitesse moyenne V_a de l'ordre de 6 m/s.

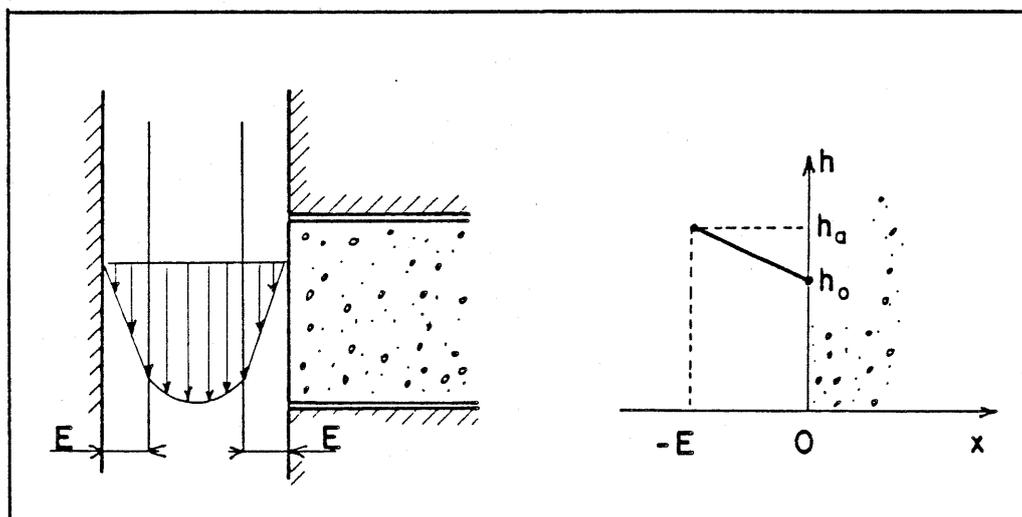


Figure V.11 : ECOULEMENT D'AIR HUMIDE AU CONTACT DE L'ÉPROUVETTE ET DIFFUSION DE VAPEUR DANS LE FILM LAMINAIRE

qui assure un écoulement turbulent. Le profil de vitesse a donc l'allure représentée figure V.11, et présente un noyau turbulent et, au contact des parois, deux films laminaires d'épaisseur E . Dans le noyau turbulent, la convection assure une quasi uniformité de la pression de vapeur d'eau, caractérisée par la pression relative que nous noterons h_a . Cette pression relative est voisine de 1 si l'on suppose que l'air est pratiquement saturé d'humidité. Le film laminaire qui est au contact de l'éprouvette est traversé par le flux massique de vapeur J_0 qui, traversant sa face $x = 0$, alimente l'humidification du matériau. Dans ce film laminaire, la diffusion de la vapeur est de type moléculaire, et on assiste donc à une chute de la pression relative, dont la valeur atteint h_0 en $x = 0$, au contact de l'éprouvette. La loi de FICK, appliquée entre la frontière $x = -E$ du film laminaire et l'éprouvette ($x = 0$) permet d'écrire :

$$J_0 = \rho_{vs} D_0 \frac{h_a - h_0}{E} \quad (V.1)$$

On peut ainsi caractériser la condition à la limite à laquelle est soumis l'échantillon dans les expériences étudiées ici comme de type radiatif.

Un calcul un peu plus élaboré, prenant en compte à la fois la convection turbulente et la diffusion dans le film laminaire est proposé en annexe VIII. Il aboutit à une formule identique à (V.1), moyennant une simple modification de la valeur de E .

Avant de mettre en application cette expression de la condition d'interface, examinons comment les effets d'origine thermique sont susceptibles de la modifier.

2.2. L'influence des effets thermiques sur la condition à l'interface : position du problème

Le sens général de notre démarche est d'interpréter les données expérimentales acquises en faisant l'hypothèse que les processus de transfert en jeu sont isothermes. Cependant, on ne peut passer sous silence sans examen préalable deux sources de non-isothermie. La première est liée intrinsèquement au processus étudié, il s'agit de la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur dans le matériau. La seconde provient du fait que, bien que le dispositif expérimental soit conçu pour assurer une température ambiante uni-

forme, on ne peut affirmer que ce but est parfaitement atteint. En particulier, les essais du dispositif expérimental (annexe VII) ont montré qu'on ne peut exclure avec certitude un décalage systématique entre la température à laquelle est assujettie l'éprouvette et celle de l'air qui circule le long de sa face exposée.

L'étude des effets thermiques ne peut être conduite directement à partir de l'expérience, puisqu'on ne dispose pas de mesure de température dans le matériau lui-même. D'autre part, compte tenu de la géométrie des différentes pièces qui entourent l'éprouvette, le calcul d'un champ de température tridimensionnel pouvant résulter des deux phénomènes thermiques cités serait complexe et harsardeux. Nous nous contenterons donc d'estimer la température et ses variations spatiales dans l'éprouvette et l'air en contact avec la face exposée en schématisant le champ thermique sur la base de trois hypothèses simplificatrices. Premièrement, les champs de la température et du flux thermique sont unidimensionnels. Deuxièmement, les transferts thermiques et les transferts de masse, sont découplés. Enfin, le transfert thermique est quasi-stationnaire.

Si la première de ces hypothèses représente sans doute une simplification assez grossière, les deux dernières peuvent être justifiées de façon satisfaisante. Le découplage des transferts de masse et de chaleur, peut s'établir en comparant les coefficients de diffusion et les temps caractéristiques de chacun des deux phénomènes. Le coefficient de diffusion thermique D_{th} du mortier peut être évalué (voir la table des données numériques, annexe I) à $5.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Il en résulte, en supposant qu'au pire, toute la longueur $b = 7,5 \text{ cm}$ de l'éprouvette est concernée par la propagation de la chaleur, un temps caractéristique de :

$$t_c = \frac{b^2}{D_{th}} \approx 3 \text{ heures}$$

Cet ordre de grandeur a été confirmé par une simulation numérique des transferts de chaleur transitoires dans l'éprouvette, que nous ne jugeons pas utile d'exposer en détail. Elle permet cependant d'observer qu'au terme d'une durée de l'ordre de 2 heures, un régime thermique stationnaire est pratiquement établi dans le matériau.

En ce qui concerne le transfert d'eau, le coefficient de diffusion qui permet de prendre en compte globalement le phénomène est D_θ . Un minorant du temps caractéristique est obtenu en estimant D_θ par la plus grande des valeurs qu'il nous ait été donné de rencontrer au chapitre précédent, soit, au maximum $D_\theta \sim 1 \text{ cm}^2/\text{heure} \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur, seize fois plus faible que le coefficient D_{th} , conduit à un temps caractéristique d'environ 50 heures, ce qui justifie qu'on traite de façon indépendante le transfert thermique et le transfert d'eau. A titre de confirmation, notons que pendant la durée caractéristique du transfert thermique de 2 à 3 heures, l'évolution du profil de teneur en eau observée expérimentalement est très faible, dans toutes les phases des essais.

La valeur estimée du temps caractéristique du transfert thermique nous autorise également à supposer ce transfert quasi-stationnaire durant l'essai, puisque la régulation thermique du dispositif expérimental est mise en fonction plusieurs jours avant le début de l'essai. Les perturbations ultérieures du régime thermique, notamment l'introduction de l'eau dans le bac humidificateur et les variations du flux de chaleur dégagé par la condensation, auront des effets transitoires qui pourront être considérés comme amortis dans un délai de l'ordre du temps caractéristique.

2.3. Méthode d'estimation des effets thermiques

Le schéma unidimensionnel que nous proposons pour aboutir à un ordre de grandeur des effets thermiques est représenté sur la figure V.12.

L'air qui circule dans le canal d'alimentation est, dans la zone turbulente, à une température T_a . L'éprouvette est assujettie à la température T_b . A l'interface s'établit une température T_0 . Un flux de chaleur circule entre la zone turbulente de l'écoulement d'air et l'abscisse $x = 0$ de l'interface. Dans l'annexe VIII, on montre que la résistance thermique qui s'oppose à ce flux peut être caractérisée par une épaisseur équivalente de film laminaire dont la valeur diffère très peu de l'épaisseur E introduite au paragraphe 2.1 pour la diffusion de la vapeur. Le flux de chaleur algébrique en direction de la face exposée de l'éprouvette est donc :

$$\lambda_a \frac{T_a - T_0}{E}$$

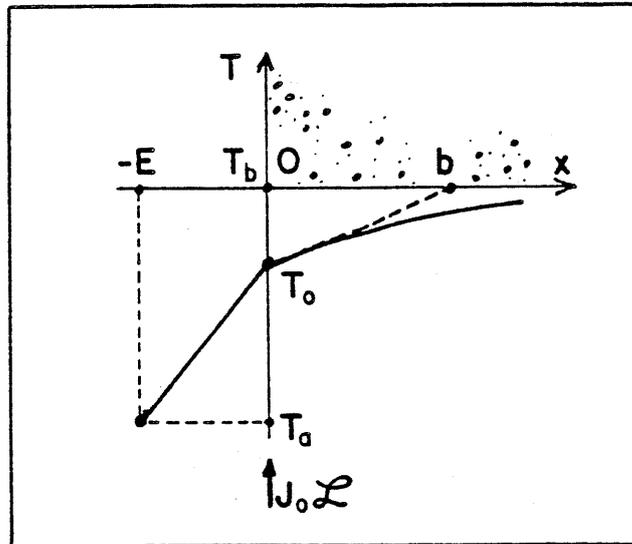


Figure V.12 : SCHEMATISATION DU PROFIL DE TEMPERATURE AU VOISINAGE DE L'ORIGINE DE L'EPROUVETTE.

où λ_a est la conductivité thermique de l'air.

Le flux massique d'eau J_0 pénètre dans l'éprouvette. La condensation de cette eau dégage une chaleur $J_0 \mathcal{L}$ par unité de temps, \mathcal{L} étant la chaleur latente de condensation de l'eau. Nous supposerons cet apport de chaleur concentré sur la face exposée de l'éprouvette, à l'abscisse $x = 0$, ce qui tend à majorer les écarts de température dus à la condensation, par rapport au cas où l'apport de chaleur serait réparti le long de l'éprouvette.

Enfin, à partir de $x = 0$, se développe dans l'éprouvette un profil de température. Caractérisons le gradient de température à l'origine au moyen d'une longueur b (figure V.12). Le flux de chaleur qui traverse la section origine de l'éprouvette s'exprime alors par :

$$\Lambda_m \frac{T_o - T_b}{b}$$

où Λ_m est la conductivité thermique du mortier, et b une longueur à préciser, qui représente la distance à partir de laquelle l'éprouvette a effectivement la température assignée T_b .

La conservation du flux thermique permet d'écrire :

$$\frac{\Lambda_\alpha}{E} \cdot (T_a - T_o) + J_o \mathcal{L} = \frac{\Lambda_m}{b} \cdot (T_o - T_b) \quad (V.2)$$

La loi de diffusion de la vapeur dans la zone laminaire de l'écoulement d'air doit être modifiée en tenant compte du gradient de température dans cette région. Celui-ci induit en effet un gradient de la masse volumique de la vapeur saturante, ρ_{vs} . Dans tout ce qui suit, nous admettrons que, les variations de température autour de la température théorique de l'expérience étant petites, les variations induites de ρ_{vs} autour de la valeur moyenne $\bar{\rho}_{vs}$ sont représentables par :

$$\frac{\Delta \rho_{vs}}{\bar{\rho}_{vs}} = \alpha \cdot \Delta T \quad (V.3)$$

α est le coefficient de variation relative de la masse volumique de vapeur saturante. Ceci nous autorise à écrire :

$$\frac{\rho_{vs\alpha} - \rho_{vs0}}{\bar{\rho}_{vs}} = \alpha (T_a - T_o) \quad (V.4)$$

La loi de la diffusion moléculaire, dans le film laminaire équivalent s'écrit maintenant :

$$J_o = - D_o \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = - D_o \frac{\partial (h \cdot \rho_{vs})}{\partial x}$$

$$J_o = - D_o \left(\rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} + h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial x} \right)$$

Nous pouvons écrire compte tenu de (V.4) :

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{h_0 - h_a}{E}$$

et

$$h \approx 1$$

$$\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial x} = \frac{\rho_{vs0} - \rho_{vs\alpha}}{E} = - \frac{\alpha \bar{\rho}_{vs} (T_a - T_0)}{E}$$

D'où la loi de diffusion, remplaçant (V.1), dans le film d'air laminaire :

$$J_0 = D_0 \bar{\rho}_{vs} \left(\frac{h_\alpha - h_0}{E} + \frac{\alpha (T_a - T_0)}{E} \right) \quad (V.5)$$

Des équations (V.2) et (V.5), on tire par élimination une équation où ne figure plus T_0 , et qu'on peut mettre sous la forme :

$$J_0 = \frac{D_0 \rho_{vs}}{E'} \cdot (h'_\alpha - h_0) \quad (V.6)$$

dans laquelle :

$$E' = E \cdot \frac{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b) + \alpha \rho_{vs} D_0 \mathcal{L} / \Lambda_\alpha}{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b)} \quad (V.7)$$

$$h'_\alpha = h_\alpha - \frac{(\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b) \cdot \alpha (T_b - T_\alpha)}{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b)} \quad (V.8)$$

La formule (V.6), fait apparaître que la condition appliquée à l'origine de l'éprouvette a la même forme que celle que nous avons précédemment introduite, (V.1). L'intervention des deux phénomènes thermiques pris en compte, se résume, du point de vue de l'apport de vapeur à l'éprouvette, à modifier l'épaisseur équivalente E selon (V.7) et l'humidité relative de l'air d'alimentation selon (V.8). Les figures V.13 et V.14 donnent la représentation graphique de ces formules, sur la base des valeurs des différents paramètres données dans la table numérique.

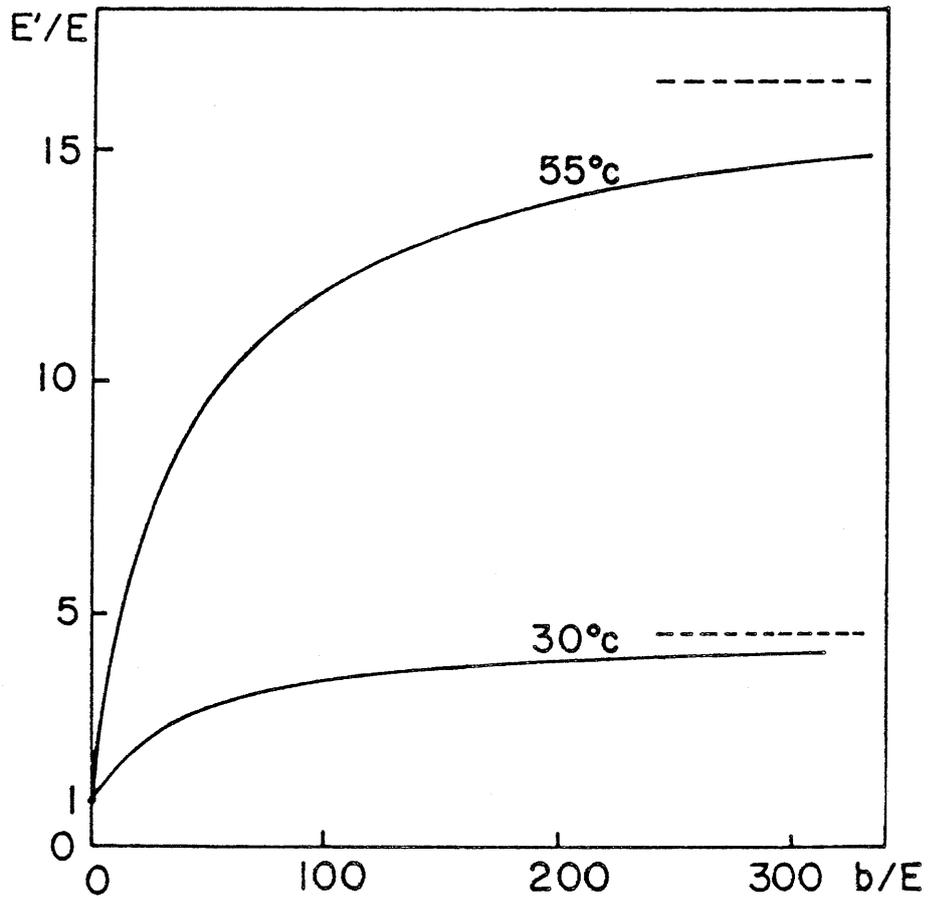


Figure V.13 : EPAISSEUR EQUIVALENTE DU FILM LAMINAIRE

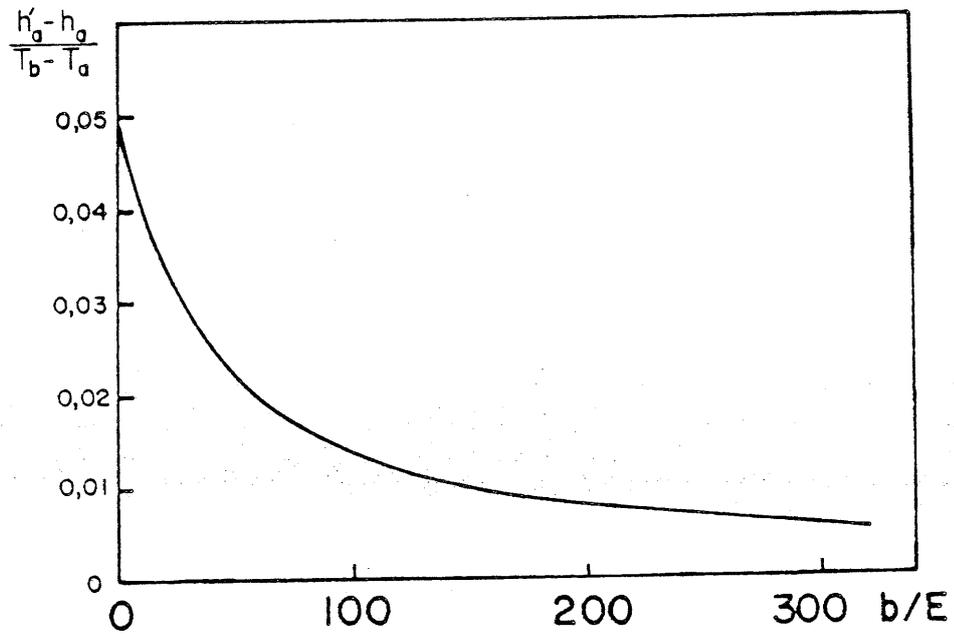


Figure V.14 : HUMIDITE RELATIVE EQUIVALENTE DE L'AIR D'ALIMENTATION

Du côté du matériau, ils induisent à l'origine une température T_0 et un gradient $(T_0 - T_b)/b$ dont l'expression sera utile par la suite :

$$T_b - T_0 = \frac{T_b - T_a - \frac{\varphi J_0 E}{\lambda_a}}{1 + \frac{\lambda_m}{\lambda_a} \cdot \frac{E}{b}} \quad (V.9)$$

3. L'INFLUENCE DE LA CONDITION D'INTERFACE

1.3. Propriétés du dispositif expérimental

L'application pratique de la condition à la limite exprimée par la formule (V.6) nécessite l'évaluation des paramètres E' et h'_a . Celle-ci peut être menée à bien à partir de la connaissance des propriétés du dispositif expérimental. Nous consacrons à ce point l'annexe VII, et ne retiendrons ici que les conclusions essentielles.

Dans un délai d'un à deux heures après la temps origine, faible devant la durée des essais, le régime thermique et d'échanges d'eau dans le compartiment qui alimente l'éprouvette est stabilisé. Pendant l'essai, les valeurs de E' et h'_a doivent donc être considérées comme indépendantes du temps.

L'épaisseur laminaire équivalente E a une valeur théorique de 0,036 cm, mais une majoration peut être envisagée pour tenir compte d'un régime hydrodynamique imparfaitement établi dans le canal, E ne pouvant cependant dépasser la demi-largeur de celui-ci. La valeur de b , dans la formule (V.7) peut être estimée à 1,5 cm. Dans ces conditions, les valeurs probables de E' sont de 0,15 cm pour les essais à 30°C et 0,4 cm pour les essais à 55°C. Par ailleurs, une estimation extrême de tous les paramètres conduit aux maximum envisageables pour la valeur de E' de 0,6 cm pour les essais à 30°C et 2 cm pour les essais à 55°C.

La valeur de l'humidité relative de l'air h'_a se prête moins bien à la prévision. Le plus grand écart estimable, d'après la formule V.8, par rapport à la saturation, conduit à des valeurs de h'_a de l'ordre de 0,97 dans les conditions des essais à 30°C, et 0,80 pour les essais à 55°C. Cependant, plusieurs éléments permettent d'affirmer qu'au cours des expériences, l'air circulant au contact de l'éprouvette est très probablement un état voisin de la saturation. Une première indication est fournie par la teneur en eau atteinte

en fin d'expérience dans les deux premiers millimètres du matériau, de l'ordre de $0,08$ à $0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ soit, d'après les isothermes de sorption (figure V.8), une humidité relative de $0,96$ à $0,98$. L'humidité de l'air ne peut être inférieure à ces valeurs. Ceci est encore confirmé par les essais réalisés sur éprouvettes de teneur en eau initiale $0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, soit une humidité relative de $0,90$. Les premiers millimètres de ces éprouvettes s'humidifient sensiblement, et des teneurs en eau très proches de la saturation ont pu y être mises en évidence (fig. V.7). Ces remarques nous conduisent à estimer que l'humidité relative de l'air au contact immédiat de l'éprouvette, h'_a , n'est sans doute pas, au cours des essais, inférieure à $0,98$.

3.2. Effet de la condition à l'origine

Nous examinons ici, par voie de simulation numérique l'effet de la condition à la limite que nous venons de définir sur l'humidification de l'éprouvette, en excluant tout autre facteur capable d'induire un comportement différent de celui qu'on a observé dans les processus d'imbibition. C'est à dire que nous adoptons comme bases de la simulation, les isothermes de sorption et les valeurs du coefficient de diffusion D_h définis au paragraphe 1.3.

Nous renvoyons à l'annexe X pour la description du modèle numérique et sa validation. Il consiste essentiellement à résoudre par méthode des différences finies l'équation établie au chapitre III :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_h \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \right) = \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial h} \Big|_T \cdot \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{III.35})$$

avec pour condition à la limite, à l'abscisse $x = 0$, l'équation V.6 :

$$J_o = \frac{D_o \rho_{vs}}{E'} \cdot (h'_a - h_o) \quad (\text{V.6})$$

et un flux nul à l'extrémité de l'éprouvette.

Par comparaison avec les données expérimentales, nous pourrions ainsi examiner si la condition d'apport de l'eau à l'éprouvette est capable à elle seule d'expliquer le comportement observé. Le choix des valeurs des paramètres E' et h'_a pour cette étude de sensibilité sera évidemment guidé par les estimations du paragraphe précédent.

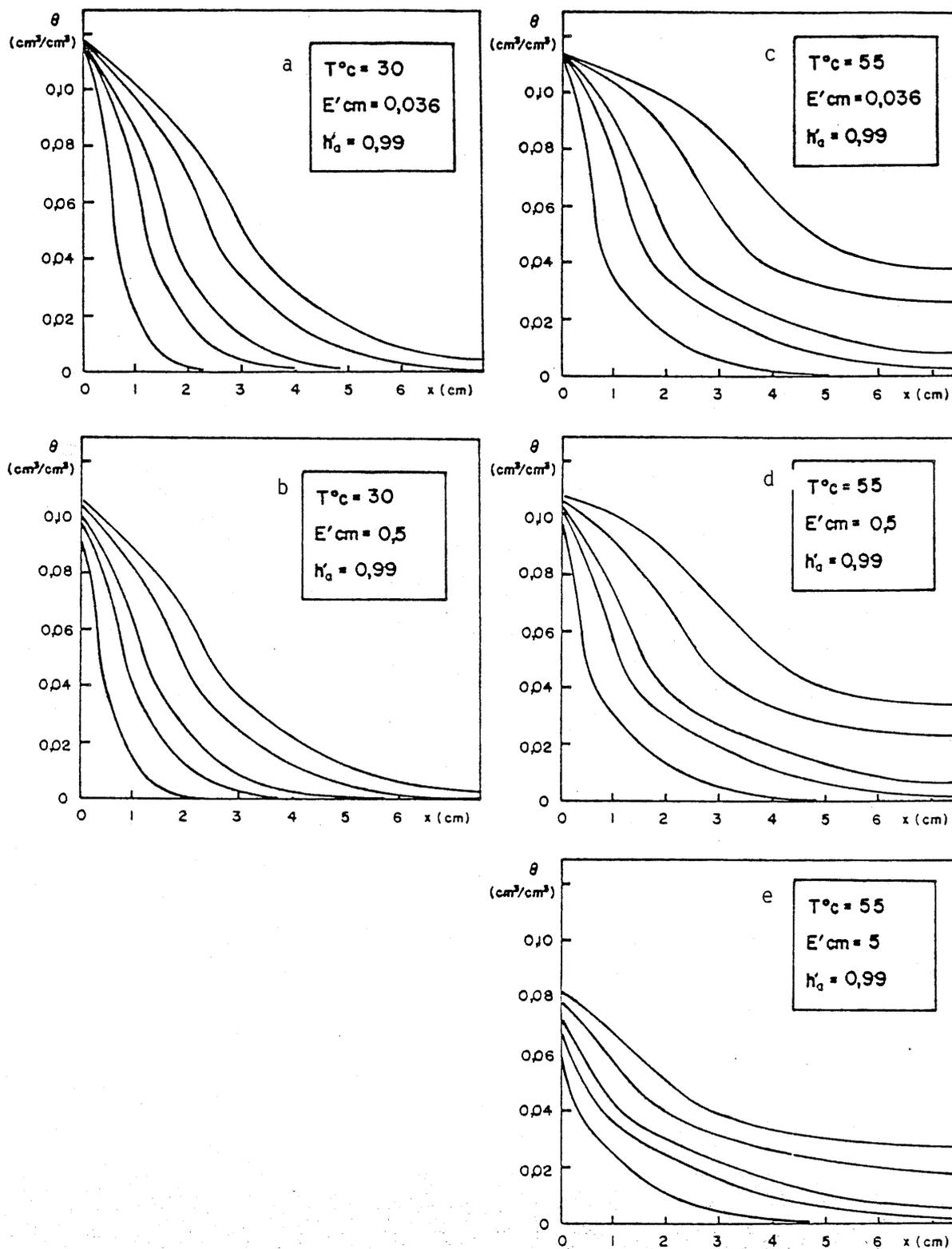


Figure V-15 : PROFILS DE TENEUR EN EAU SIMULES AUX INSTANTS 20, 60, 100, 200 ET 300 HEURES : influence de E' pour h'_a fixé à 0,99

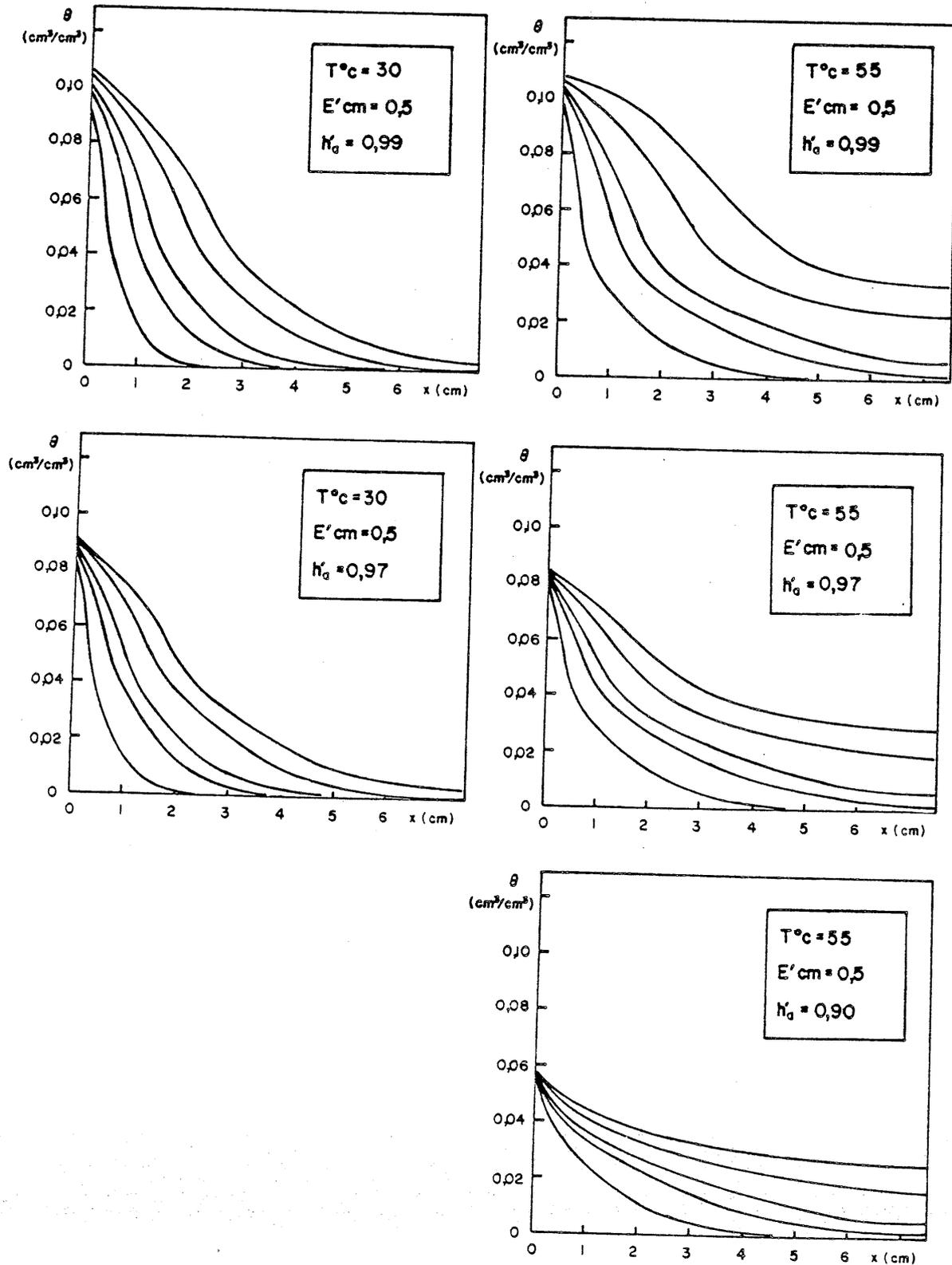


Figure V-16 : PROFILS DE TENEUR EN EAU SIMULES AUX INSTANTS 20, 60, 100, 200 et 300 HEURES D'EXPERIENCE : influence de h'_a pour E' fixé à 0,5 cm.

La figure V.15 représente l'étude de l'influence de l'épaisseur laminaire équivalente E' , pour une valeur fixée de l'humidité équivalente de l'air $h'_a = 0,99$. Cette valeur a été choisie de façon à limiter l'effet des incertitudes qui pèsent sur l'isotherme de sorption et le coefficient D_h au voisinage immédiat de la saturation.

On note (cas a,b,c,d) que tant que la valeur de E' est inférieure à 0,5 cm, qui est l'évaluation maximale pour nos conditions expérimentales, l'influence de ce paramètre, sans être négligeable, n'est pas spectaculaire, au delà des 20 premières heures d'expérience. En effet, la teneur en eau à l'origine atteint dans ce délai une valeur assez proche de la teneur en eau d'équilibre avec une atmosphère d'humidité relative $h'_a = 0,99$, et évolue peu. Le profil de teneur en eau se développe dans l'éprouvette, au cours du temps, d'une façon qui dépend peu de la valeur de E' . Cette observation signifie que la résistance offerte par l'environnement de la face exposée de l'éprouvette joue dans ces conditions un rôle assez secondaire, la cinétique d'humidification étant essentiellement réglée par le coefficient de diffusion du matériau. En d'autres termes, la condition à l'origine qui résulte de la présence d'air humide, n'induit pas, pour les valeurs modérées de E' , un comportement radicalement différent de celui qui résulterait d'une condition d'humidité relative constante, sans limitation de flux. Il faut attribuer à E' une valeur nettement plus grande, (cas e), très supérieure à l'estimation maximum dans les conditions de nos essais, pour observer une influence importante de la résistance à l'apport d'eau sur l'évolution de la teneur en eau à l'origine notamment et de l'ensemble du profil.

Sur la figure (V.16), on étudie l'influence du paramètre h'_a , pour une valeur fixée $E' = 0,5$ cm de l'épaisseur laminaire équivalente. L'évolution de l'ensemble du profil de teneur en eau est fortement affectée par la valeur de h'_a . La teneur en eau à l'origine atteint avant les 20 premières heures une valeur proche de la teneur en eau à l'équilibre pour l'humidité relative h'_a et évolue peu ensuite, confirmant le rôle secondaire de la résistance due à la couche d'air d'interface.

A valeurs égales de E' et h'_a , l'évolution des profils de teneur en eau est sensiblement différente selon que la température est de 30°C ou 55°C. Ceci traduit principalement l'influence de la masse volumique de la vapeur saturante, ρ_{Vs} telle qu'elle résulte de l'équation (III.35).

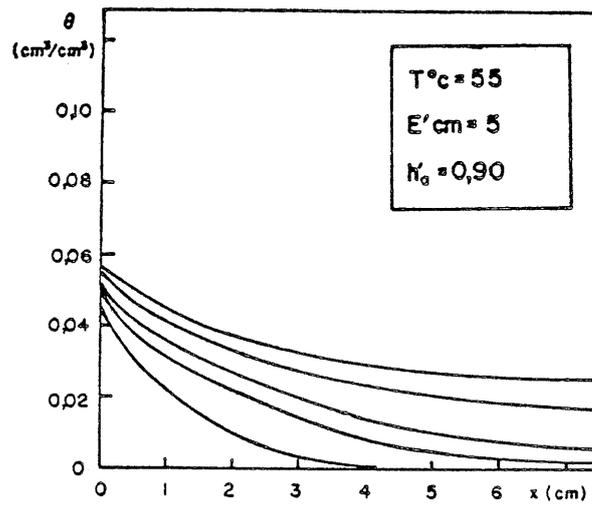


Figure V.17 : PROFILS DE TENEUR EN EAU SIMULES AUX INSTANTS 20, 60, 100, 200 et 300 HEURES : $E' = 5\text{cm}$ $h'_a = 0,90$

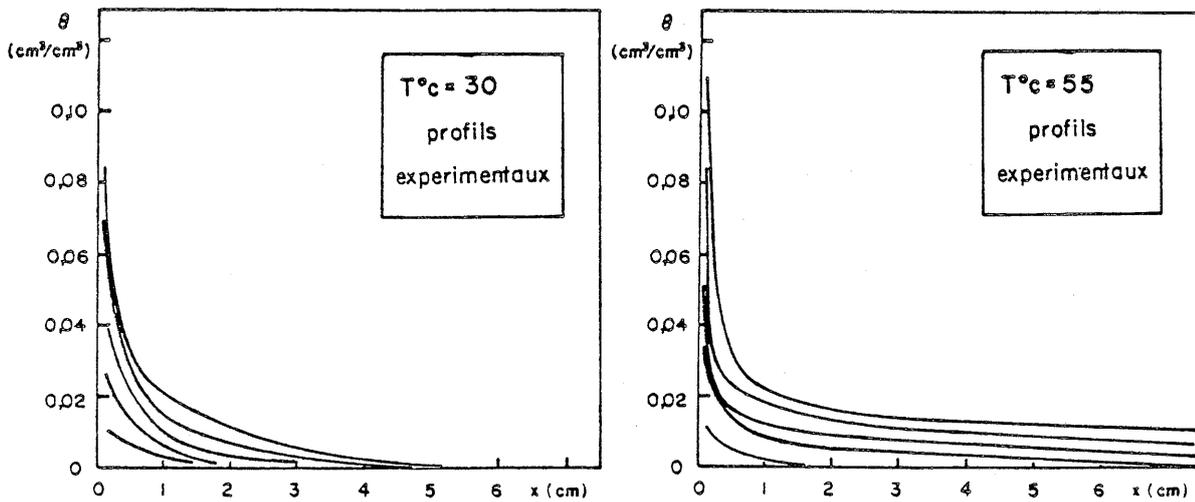


Figure V.18 : PROFILS DE TENEUR EN EAU EXPERIMENTAUX AUX INSTANTS 20, 60, 100, 200 et 300 HEURES.

Enfin, la figure V.17 donne la cinétique d'humidification pour un cas qu'on peut considérer comme extrême par rapport aux conditions évaluées de nos essais, $E' = 5$ cm et $h'_a = 0,90$ à la température de 55°C . Elle ne diffère pas radicalement de la cinétique obtenue avec $E' = 0,5$ cm et $h'_a = 0,90$.

Si nous comparons maintenant ces cinétiques d'humidification simulées à celles qui ont été obtenues expérimentalement, rappelées sur la figure (V.18), il apparaît clairement qu'aucune des combinaisons de paramètres E' et h'_a envisagées ci-dessus n'aboutit à une évolution du profil de teneur en eau présentant quelque ressemblance avec celle qui résulte de l'expérience. L'étude de l'influence de chacun de ces deux paramètres permet en outre d'affirmer qu'aucune combinaison, même très éloignée des prévisions dans les conditions des essais n'est en mesure de reproduire les caractères essentiels des profils expérimentaux. Nous en concluons que l'explication du comportement particulier observé dans ces essais d'humidification par condensation n'est pas à rechercher essentiellement dans l'humidité relative ou la température de l'air qui circule au voisinage de la face exposée du matériau, ni dans la résistance offerte par cet environnement à la diffusion de la vapeur.

3.3. Effet du gradient thermique au sein du matériau

La chaleur dégagée par la condensation, ainsi que l'existence d'une éventuelle inégalité entre la température imposée à l'éprouvette et celle de l'air humide qui circule à son origine n'ont pas seulement des conséquences sur l'expression de la condition radiative à l'origine. Elles créent aussi dans une certaine épaisseur du matériau, de l'ordre de b , un gradient de température, qui dans cette zone modifie la loi du transfert de masse. On peut rechercher là la source du comportement particulier observé dans les essais d'humidification par condensation.

Cette étude demande des développements relativement longs que nous reportons à l'annexe IX, dont nous ne retiendrons ici que les principales conclusions.

L'étude est rendue délicate, d'une part par la difficulté de déterminer les mécanismes par lesquels les gradients de température interviennent sur le transfert dans chacune des phases, d'autre part par la méconnaissance des conditions thermiques réelles dans lesquelles les essais ont été faits.

De ce point de vue, nous avons retenu le schéma unidimensionnel exposé au paragraphe 2.3, faisant plusieurs hypothèses sur la longueur b du matériau sujette à un gradient de température. Chaque fois, nous avons recherché une évaluation *maximale* des effets thermiques possibles, examinant d'effet du gradient de température sur l'évolution des profils de teneur en eau simulée numériquement en attribuant au coefficient de transfert isotherme D_h les valeurs définies au paragraphe 1.3 (figures V.9 et V.10). Dans aucun des cas de figure envisagés, la prise en compte du transfert d'origine thermique ne modifie de façon sensible le comportement simulé du paragraphe précédent.

Nous en concluons que les effets thermiques ne sont pas décisifs ici, et ne semblent pas apporter d'explication satisfaisante aux particularités des processus de condensation, si l'on ne fait pas appel à d'autres phénomènes.

4. ETUDE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION APPARENT

Les conclusions que nous venons de tirer nous conduisent à rechercher l'explication dans la valeur du coefficient de transfert D_h , et par conséquent à remettre en cause les mécanismes d'intervention des phases dans le transfert macroscopique qui avaient permis d'expliquer de façon satisfaisante les cinétiques d'imbibition. Dans des conditions expérimentales et sur un matériau très différents, CRAUSSE et al [91, 92] avaient également mis en évidence un coefficient de transfert global dépendant de la condition à la limite, fait qu'ils attribuent de même au mode d'intervention des deux phases dans le transfert.

Nous qualifions *d'apparent* le coefficient D_h que nous allons évaluer sur la base des données expérimentales. Il est clair en effet qu'il n'a de sens que dans la mesure où les hypothèses qui fondent l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_h \frac{\partial h}{\partial x} \right) = \frac{\rho_L}{\rho_V} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial h} \Big|_T \cdot \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{III.35})$$

sont effectivement satisfaites, et où les perturbations envisagées par ailleurs, - liées à l'absence d'isothermie ou d'équilibre local -, sont négligeables.

4.1. Estimation du coefficient de diffusion apparent

Rappelons l'équation de définition de D_h :

$$J = - \rho_{vs} D_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.23})$$

Dans le cadre de nos hypothèses, les données expérimentales suffisent théoriquement à calculer le flux J et le gradient $\frac{\partial h}{\partial x}$, à tout instant et à toute abscisse, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à la condition d'apport de la vapeur à l'origine.

Le flux J se calcule par bilan de masse (figure V.19)

$$J(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_x^L \rho_L \cdot \theta(\xi, t) d\xi \quad (\text{V.10})$$

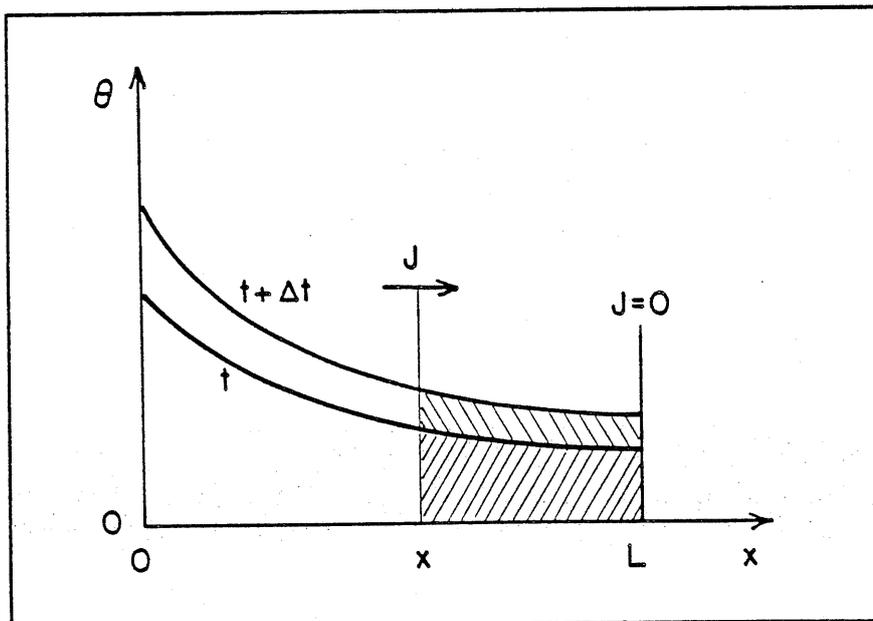


Figure V.19 : CALCUL DU FLUX DANS UNE SECTION

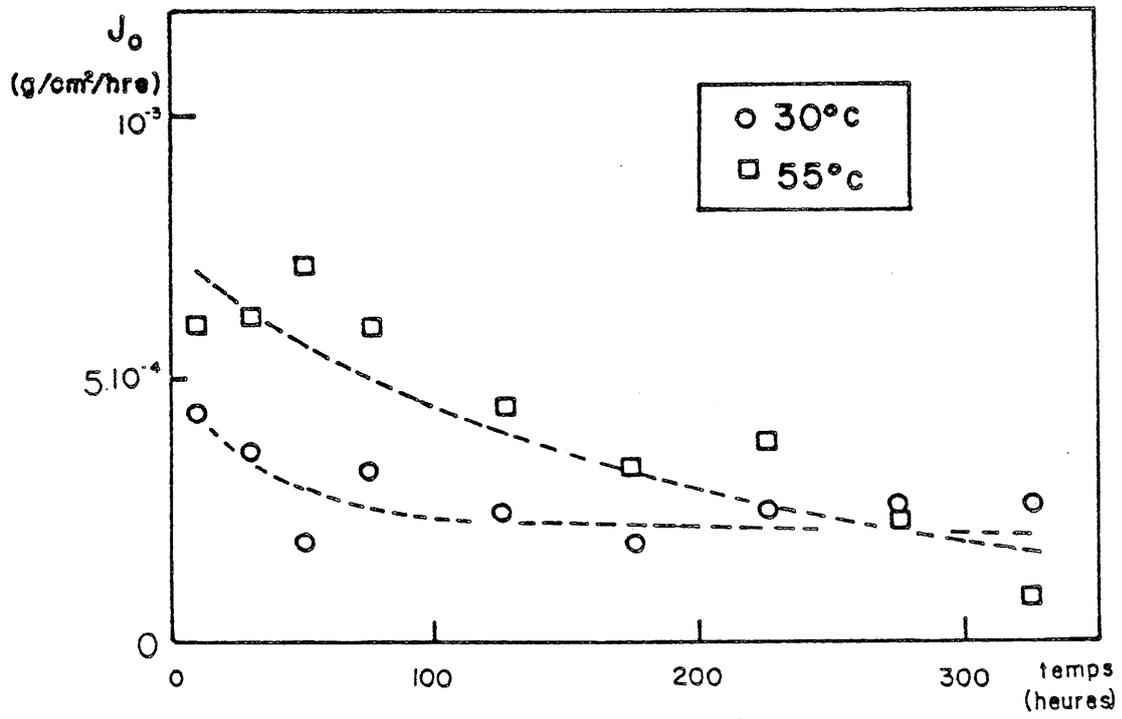


Figure V.20 : EVOLUTION DU FLUX DE MASSE A L'ORIGINE SELON L'EXPERIENCE

La figure (V.20) montre en particulier l'évolution en fonction du temps du flux massique mesuré pénétrant dans l'éprouvette à l'abscisse $x = 0$, $J(0, t)$. Notons qu'il évolue peu en fonction du temps, sa valeur se situant autour d'une moyenne de $3 \cdot 10^{-4}$ g/cm²/heure pour les essais à 30°C et de $5 \cdot 10^{-4}$ g/cm²/h à la température de 55°C.

Le gradient d'humidité relative s'obtient en calculant pour chaque mesure, la valeur de h tirée de l'application de la relation de sorption à l'équilibre. La précision obtenue sur ce gradient est évidemment très médiocre, en raison des irrégularités des profils d'humidité relative calculés.

Les valeurs calculées du coefficient D_h résultant des essais à teneur en eau initiale nulle réalisés à 30°C et 55°C, sont représentées sur la figure (V.21). Les points représentant les valeurs calculées directement à partir des données expérimentales brutes doivent être examinés avec les plus grandes précautions critiques. L'ensemble est un premier lieu faussé par le fait qu'en raison de l'irrégularité du profil expérimental de teneur en eau, le calcul fournit plusieurs valeurs négatives de D_h qui ont bien entendu été éliminées. En second lieu, seuls certains points reposent sur une valeur correctement évaluée du gradient $\partial h / \partial x$. En particulier les rares valeurs de D_h obtenues pour les teneurs en eau supérieures à $0,03$ cm³/cm³ environ résultent des mesures faites dans les premiers millimètres de l'éprouvette dont nous avons déjà souligné l'extrême médiocrité, tant en ce qui concerne les valeurs de la teneur en eau que celles du gradient

Ces remarques nous conduisent, avant de discuter la signification des tendances qui se dessinent concernant les valeurs de D_h au cours du processus d'humidification par condensation, à rechercher par voie de simulation numérique confirmation de cette première estimation.

4.2. Confirmation par simulation numérique

La simulation numérique est conduite à l'aide du programme de calcul dont le principe a déjà été indiqué au paragraphe 3.2, et développé en annexe X. Son but est ici de rechercher par essais successifs l'évolution

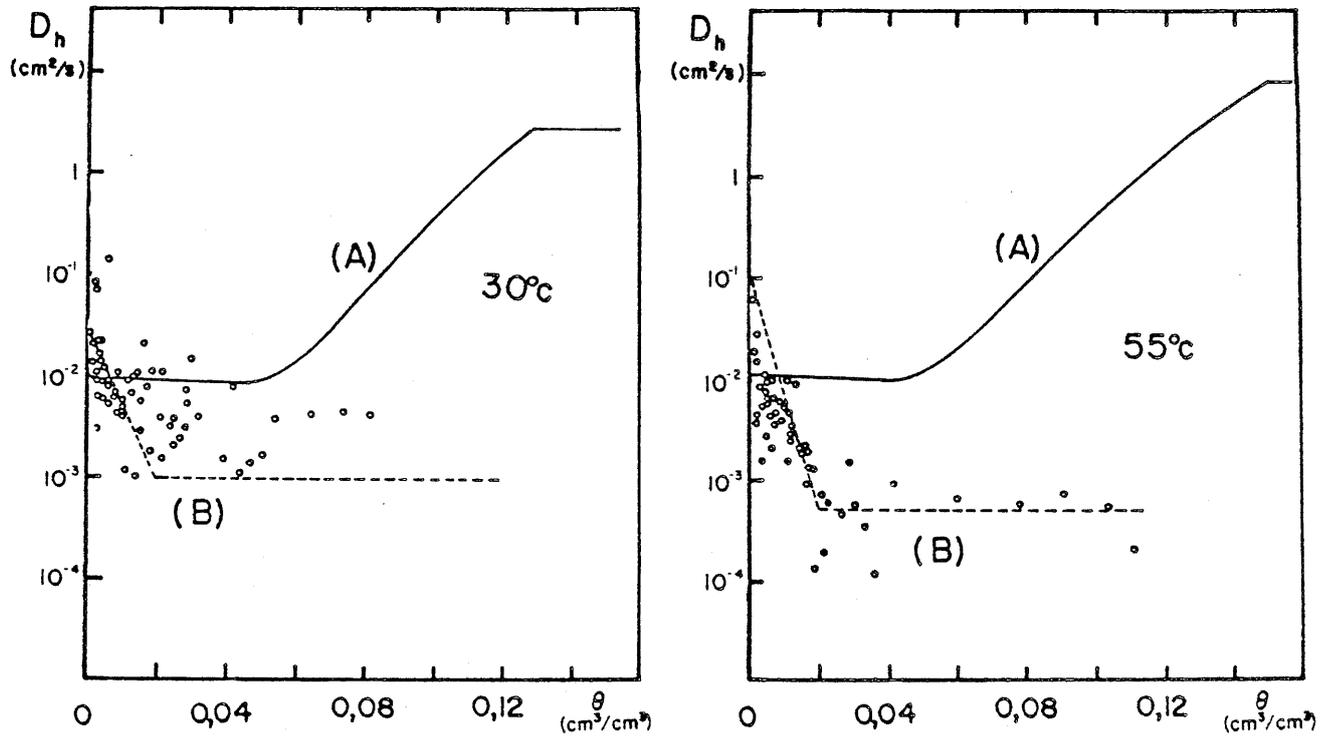


Figure V.21 : COEFFICIENT APPARENT D_h : Points résultant des mesures et en (B), valeurs adoptées pour la simulation numérique.

des valeurs de D_h avec la teneur en eau qui permet de reproduire au mieux les profils de teneur en eau observés expérimentalement.

Cette opération nécessite le choix de valeurs de E' et h'_a pour l'application de la condition à l'origine :

$$J_0 = \frac{D_0 P_{vs}}{E'} (h'_a - h_0) \quad (V.6)$$

La discussion du paragraphe 3.2 nous a montré que la valeur de E' , dans les limites des estimations raisonnables de ce paramètre, était de peu de conséquences. Les remarques faites alors sont d'autant plus applicables ici qu'on aura affaire à des flux J_0 très faibles, de sorte que l'humidité relative à l'origine h_0 va se fixer très rapidement à une valeur voisine de celle de l'air en contact h'_a . La valeur de ce dernier paramètre détermine essentiellement la teneur en eau à l'abscisse $x = 0$. La teneur en eau qui apparaîtra ainsi à l'origine dans la simulation ne pourra toutefois être confrontée à l'expérience, puisque celle-ci ne donne accès, dans le voisinage de l'origine, qu'à une teneur en eau moyenne représentative d'une zone de fort gradient. Le choix de E' et h'_a apparaît ainsi sans grande conséquence pratique du point de vue de la confrontation à l'expérience. Nous avons adopté $E' = 0,036$ cm et $h'_a = 1$ pour la recherche des valeurs de D_h puis contrôlé l'influence de ce choix.

De nombreuses évolutions de D_h avec la teneur en eau ont été essayées, qu'il serait fastidieux de reproduire. Cette recherche, à partir des indications fournies par l'estimation précédemment exposée, conduit à conclure que seuls les ordres de grandeur de D_h représentés par les courbes (B) de la figure (V.21) aboutissent à une cinétique d'humidification simulée qui reproduit de façon relativement satisfaisante les observations expérimentales dans toutes les phases de l'évolution. Les profils de teneur en eau simulés sont représentés sur les figures (V.22) et (V.23). Au delà des premiers millimètres, leur allure générale coïncide avec les données expérimentales, dans les limites de la précision de celles-ci. Dans le voisinage immédiat de l'origine, la connaissance expérimentale de la teneur en eau et de son gradient n'a pas la précision nécessaire pour établir une comparaison. Les profils simulés présentent, dès l'instant $t = 20$ h une teneur en eau élevée à l'origine, qui décroît rapidement dans les premiers millimètres. La mesure effectuée dans l'intervalle 0-2 mm est d'un ordre de grandeur compatible avec

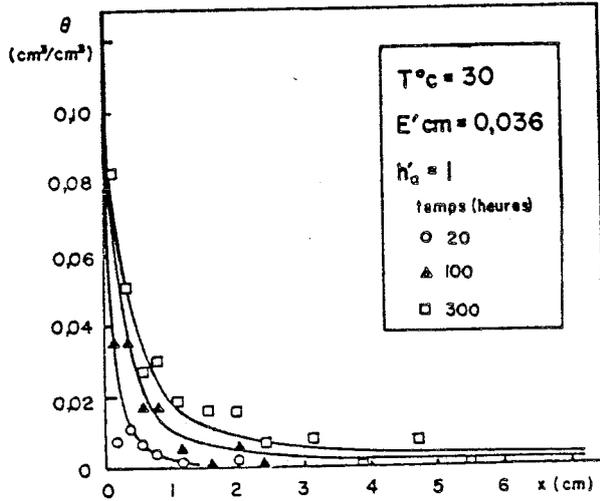


Figure V.22 : EVOLUTION DU PROFIL DE TENEUR EN EAU A 30°C :
Points expérimentaux et profils simulés aux instants
20, 100 et 300 heures (valeurs (B) du coefficient D_h)

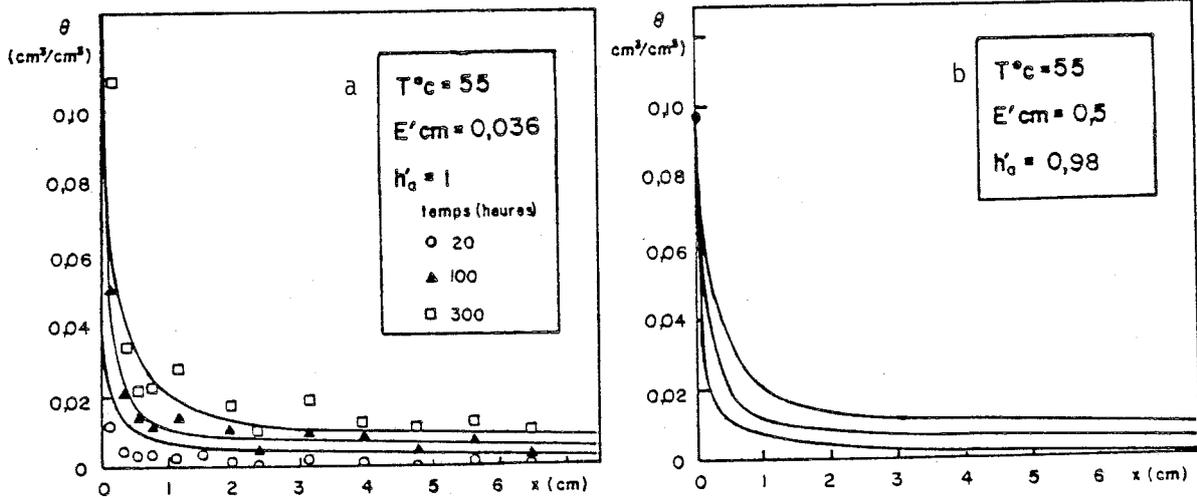


Figure V.23 : EVOLUTION DU PROFIL DE TENEUR EN EAU A 55°C :
Points expérimentaux et profils simulés aux instants 20, 100 et
300 heures (valeurs (B) du coefficient D_h)

la moyenne dans cette zone de la teneur en eau simulée. Par ailleurs, la partie (b) de la figure (V.23) confirme que l'adoption de $h'a = 0,98$ et $E' = 0,5$ cm n'a d'autre conséquence que de modifier la valeur de la teneur en eau à l'origine. Enfin, on trouvera en annexe IX, une évaluation par simulation numérique des effets d'un éventuel gradient de température sur la cinétique d'humidification. Il en ressort qu'avec cette évolution du coefficient de diffusion isotherme, comme avec l'évolution (A), la modification apportée par la prise en compte des effets thermiques est très mineure.

4.3. Eléments d'interprétation

Au terme de cette vérification par simulation, on peut conclure qu'un coefficient de diffusion apparent D_h variant avec la teneur en eau comme l'indiquent, pour chacune des températures d'essai, les courbes (B) de la figure V.21, est en mesure d'expliquer le comportement observé expérimentalement. Soulignons à nouveau que ces valeurs de D_h ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur. C'est toutefois suffisant pour mettre en évidence de façon incontestable ce qui différencie le comportement de ce coefficient de celui de l'évaluation faite à partir des essais d'imbibition, qui est représenté sur les courbes (A) de la même figure.

Deux premières observations se dégagent de cette comparaison. La valeur de D_h pour $\theta = 0$ est sensiblement plus élevée que l'estimation (A), d'un facteur 10 à la température de 55°C . Soulignons que cette valeur n'est pas fortuite : elle seule permet de reproduire les profils de teneur en eau à faible pente observés expérimentalement au delà du voisinage de l'origine. L'estimation (A) résulte de la diffusion moléculaire dans les pores de plus grand rayon, et des valeurs supérieures peuvent par conséquent difficilement se concevoir sur la base de la structure poreuse du matériau. Deuxièmement, les valeurs obtenues (B) du coefficient D_h sont très nettement influencées par la température. Il n'en est pas ainsi des évaluations (A), ni du coefficient de diffusion moléculaire D_0 . Ces deux remarques mettent en évidence un comportement paradoxal du coefficient apparent D_h dans les conditions de l'humidification par condensation.

Lorsque la teneur en eau augmente, le coefficient D_h décroît rapidement et atteint dès $\theta = 0,02 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ une valeur nettement inférieure à l'évaluation du coefficient D_h résultant de la diffusion mixte de la vapeur dans le matériau. Du point de vue de la cinétique d'humidification, cela revient à situer la résistance à la pénétration de l'eau dans l'éprouvette, non du côté des couches d'air qui l'alimentent, mais dans le matériau lui-même, dans une épaisseur très mince proche de l'origine où la teneur en eau est relativement élevée, et le coefficient de diffusion très faible.

Ces valeurs du coefficient D_h nous conduisent à admettre que, lorsqu'un processus de condensation est en cours dans le matériau, l'augmentation de la quantité d'eau condensée a pour conséquence une stagnation, au mieux, du coefficient de transfert, à l'opposé de ce qui se produit dans les processus d'imbibition. Ce résultat peut s'interpréter à l'échelle microscopique en se référant au mécanisme d'intervention de l'eau capillaire dans le transfert par lequel nous avons expliqué les données expérimentales d'imbibition. L'eau capillaire contribue dans ce cas au transfert global par un

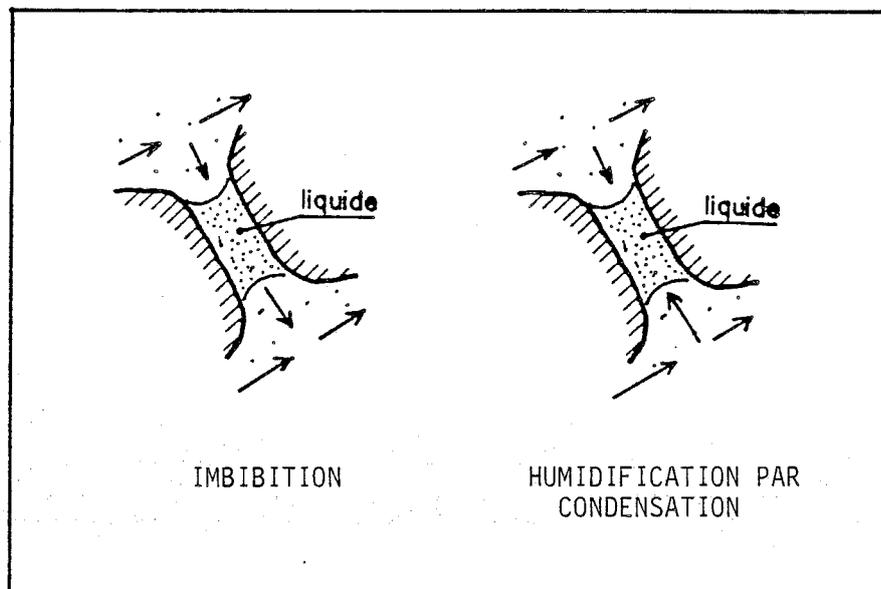


Figure V.24 : COMPORTEMENT DES ILOTS CAPILLAIRES SELON LE MODE D'INTRODUCTION DE L'EAU.

processus de condensation sur une face de l'îlot, et d'évaporation sur l'autre (fig. V.24), ainsi que nous l'avons supposé au paragraphe 5 du chapitre IV. La paralysie des îlots capillaires dans les processus de condensation peut s'expliquer par le fait que cette eau liquide apparaît dans les pores par condensation sur place, au lieu d'y parvenir sous forme préalablement condensée. La condensation dans un pore exige un flux de vapeur localisé en direction de l'îlot capillaire, et ceci vers toutes les faces de celui-ci (fig. 24). L'îlot capillaire, considéré ainsi comme en cours de formation, n'est pas dans cette situation, en mesure de transmettre comme un court-circuit la valeur de l'humidité relative qui règne dans la vapeur au voisinage de ses interfaces, et ne participe donc pas au transfert global. Celui-ci est assuré exclusivement par la diffusion mixte de la vapeur dans la phase gazeuse. La phase condensée se contente de prélever dans celle-ci le flux nécessaire à la condensation.

Cette interprétation de l'inhibition des îlots capillaires nous fait d'ores et déjà entrer dans le domaine du non-équilibre des phases. En effet, la condensation est considérée dans ce schéma comme un processus *en cours*, et par conséquent non instantané et possédant sa cinétique propre. D'un autre point de vue, l'existence d'un flux de vapeur convergent vers les interfaces capillaires implique, au voisinage immédiat de celles-ci, une valeur de l'humidité relative h systématiquement inférieure à celle qui règne en moyenne dans la phase gazeuse éloignée de l'interface. Ce décalage entre la pression de vapeur dans la phase gazeuse et celle qui règne au contact des interfaces capillaires équivaut à une inégalité systématique des potentiels thermodynamiques respectifs de l'eau condensée et de sa vapeur, résultant du transfert localisé microscopique vers la phase liquide. C'est un état de non équilibre local. Nous sommes donc naturellement conduits à tirer toutes les conséquences de ces éléments d'interprétation, en traitant le processus d'humidification par condensation comme un phénomène excluant l'équilibre local entre phases.

5. INTERPRÉTATION DANS L'HYPOTHÈSE DU NON-EQUILIBRE LOCAL

5.1. Un argument favorable

Le fait de faire appel au non équilibre local pour expliquer le processus d'humidification par condensation alors que l'hypothèse contraire

donnait satisfaction dans l'interprétation du processus d'imbibition, est un paradoxe apparent que nous allons expliquer schématiquement.

Nous allons comparer le temps de rétablissement de l'équilibre entre le liquide et sa vapeur lorsque une perturbation du type échelon est apportée à l'une de ces deux phases, selon que cette perturbation affecte le liquide ou la vapeur. Dans les deux cas, nous supposons que la même loi, introduite au chapitre III, paragraphe 4.2, régit les échanges entre phases :

$$\mathcal{C} = \lambda_h \rho_{vs} (h - h_E(\theta)) \quad (\text{III.42})$$

Imaginons un élément de volume unité, initialement dans l'état d'équilibre défini par la teneur en eau θ_0 et la pression de vapeur relative h_0 , liées par la relation d'équilibre. Supposons, pour représenter ce qui se produit lors d'un processus d'invasion capillaire, que la teneur en eau subisse instantanément à l'instant $t = 0$ un petit accroissement $\Delta\theta_0$. Lorsque l'équilibre sera rétabli, la pression relative dans la phase gazeuse sera $h_0 + \Delta h_0$, mais le passage de h de h_0 à $h_0 + \Delta h_0$, régi par l'équation III.42 n'est pas instantané. Cette évolution nécessite la vaporisation d'une masse d'eau liquide :

$$\rho_{vs} (\eta_0 - \theta_0) \Delta h_0$$

L'évolution de h à partir de l'instant $t = 0$ peut être étudiée à partir de (III.42), dans laquelle $h_E(\theta_0 + \Delta\theta_0)$ n'est autre que la pression relative de l'équilibre $h_0 + \Delta h_0$:

$$\mathcal{C} = -\rho_{vs} (\eta_0 - \theta_0) \frac{dh}{dt} = \rho_{vs} \lambda_h [h - (h_0 + \Delta h_0)]$$

La résolution donne pour l'évolution de h :

$$h = h_0 + \Delta h_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda_h}{\eta_0 - \theta_0} \cdot t\right) \right] \quad (\text{V.11})$$

avec une constante de temps :

$$t_1 = \frac{\eta_0 - \theta_0}{\lambda_h} \quad (\text{V.12})$$

Supposons maintenant, pour représenter ce qui se produit dans un processus de diffusion de vapeur accompagné de condensation, que dans l'élément de volume unitaire, la pression relative passe instantanément de h_0 à $h_0 + \Delta h_0$, alors que la teneur en eau évolue de θ_0 à $\theta_0 + \Delta \theta_0$ de façon non instantanée. L'équation (III.42) s'écrit maintenant :

$$\varnothing = \rho_L \cdot \frac{d\theta}{dt} = \lambda_h \rho_{Vs} (h_0 + \Delta h_0 - h_E(\theta))$$

La variation $\Delta \theta_0$ étant supposée petite, on peut écrire :

$$\frac{d\theta}{dt} = \left. \frac{\partial \theta}{\partial h} \right|_T \cdot \frac{dh_E}{dt}$$

où figure la pente locale de l'isotherme de sorption, supposée constante. La résolution donne, pour évolution de h_E :

$$h_E = h_0 + \Delta h_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda_h \rho_{Vs}}{\rho_L \left. \frac{\partial \theta}{\partial h} \right|_T} \cdot t\right) \right] \quad (V.13)$$

dont la constante de temps est :

$$t_2 = \frac{\rho_L}{\rho_{Vs}} \cdot \frac{1}{\lambda_h} \cdot \left. \frac{\partial \theta}{\partial h} \right|_T \quad (V.14)$$

Le rapport des constantes de temps pour chacune des évolutions est :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\rho_L}{\rho_{Vs}} \cdot \frac{\left. \frac{\partial \theta}{\partial h} \right|_T}{\eta_0 - \theta_0}$$

Concernant notre matériau, nous disposons de tous les éléments permettant d'évaluer ce rapport. L'évaluation minimale, pour la température de 30°C, obtenue en se plaçant dans le domaine des faibles teneurs en eau est de l'ordre de 10^4 . Aux plus fortes teneurs en eau, le rapport serait encore plus grand.

Nous observons donc que le temps de rétablissement de l'équilibre à la suite d'une perturbation est considérablement plus grand lorsque c'est la phase vapeur qui subit la perturbation imposée que lorsque c'est la phase liquide. On peut comprendre ainsi que, lors de l'imbibition, commandée par l'invasion capillaire du matériau, l'état de la vapeur suit de façon quasi-instantanée celui de la phase liquide, cependant que dans le processus d'humidification par condensation, commandé par la diffusion de la vapeur, l'état de la phase liquide suit avec un retard significatif les évolutions de la pression

relative, en engendrant un état de non équilibre local.

5.2. Problématique

Les équations du transfert hors équilibre local, telles que nous les avons présentées au chapitre III, comprennent les équations de diffusion dans chacune des phases, où les flux sont supposés en parallèle :

$$J_L = - \frac{K_L}{g} \cdot \frac{\partial \phi_L}{\partial x} \quad (\text{III.17})$$

$$J_V = - D_{hV} \rho_{Vs} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{III.37})$$

Les deux équations de conservation :

$$\rho_L \frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial J_L}{\partial x} + \mathcal{E} \quad (\text{III.38})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\eta_0 - \theta) \rho_{Vs} h] = - \frac{\partial J_V}{\partial x} - \mathcal{E} \quad (\text{III.39})$$

enfin, l'expression du taux de condensation algébrique \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = \lambda_h \rho_{Vs} \cdot (h - h_E(\theta)) \quad (\text{III.42})$$

Cet ensemble comporte deux variables descriptives indépendantes, h et θ (ou tout autre couple, compte tenu des relations liant θ à h_E et ϕ_L), et trois coefficients fonction à priori de ces deux variables : K_L , D_{hV} et λ_h . C'est évidemment beaucoup trop pour traiter, à partir des seules données expérimentales, des essais durant lesquels on n'a mesuré que la teneur en eau. L'interprétation des essais ne peut donc se faire qu'en avançant une hypothèse sur les valeurs de deux des coefficients et en évaluant le troisième au moyen de l'expérience.

Commençons par nous affranchir des équations concernant la phase condensée. Les développements du chapitre IV nous ont montré que l'eau capillaire, seule susceptible de participer au transfert, se présente, dans le domaine des teneurs en eau modérées, sous forme d'îlots séparés. En ce sens, il n'y a pas, à l'échelle macroscopique, de flux de matière dans la phase liquide, mais seulement une éventuelle participation des îlots capillaires au transfert global dominé par la diffusion dans une phase gazeuse continue. Cette remarque apporte une simplification considérable, les équations III.17 et

III.38 se réduisant à

$$J_L = 0$$

$$\rho_L \frac{\partial \theta}{\partial t} = \mathcal{C}$$

Dans ces conditions, résumons les équations qui régissent les transferts avec ces hypothèses, dans lesquelles il n'y a plus lieu de distinguer les flux ni les coefficients de transfert dans chacune des phases. D'autre part nous regroupons les équations (III.37) et (III.39) :

$$\frac{\partial}{\partial t} [(\eta_0 - \theta) \rho_{vs} h] = \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{vs} D_h \frac{\partial h}{\partial x}) - \mathcal{C} \quad (\text{V.15})$$

$$\mathcal{C} = \lambda_h \rho_{vs} (h - h_E(\theta)) \quad (\text{III.42})$$

$$\rho_L \frac{\partial \theta}{\partial t} = \mathcal{C} \quad (\text{V.16})$$

Il convient d'y adjoindre la condition à l'origine, dont les paramètres comme nous l'avons vu, ne jouent pas un rôle capital :

$$J_o = \frac{D_o \rho_{vs}}{E'} (h'_a - h_o) \quad (\text{V.6})$$

Le problème essentiel posé par l'utilisation de ce système d'équations pour interpréter ou reproduire par simulation numérique les observations expérimentales est l'existence de deux coefficients caractérisant le comportement de l'eau dans le matériau : le coefficient D_h , variant avec la teneur en eau, le coefficient λ_h , fonction a priori des deux variables caractérisant un état de non équilibre θ et h .

5.3. Eléments d'évaluation des coefficients D_h et λ_h

L'évolution de la teneur en eau en fonction du temps et de l'espace observée durant les essais ne permet pas à elle seule de déterminer les fonctions $D_h(\theta)$ et $\lambda_h(\theta, h)$ recherchées. De nombreux essais ont été faits au terme desquels on a pu parvenir, en regroupant toutes les informations

disponibles, à une évaluation de ces fonctions qui donne satisfaction vis à vis de l'expérience. Nous indiquons ici les divers éléments qui ont guidé notre recherche.

a) Le coefficient $D_h(\theta)$

Les éléments exposés au paragraphe 4.3 nous conduisent à admettre qu'il est représentatif de la diffusion mixte de la vapeur dans le matériau, et que les îlots capillaires ne contribuent pas à son accroissement aux teneurs en eau supérieures au seuil de condensation capillaire. Nous avons adopté une variation linéaire du logarithme de D_h , dans deux domaines de teneur en eau (fig. V.25) délimités par le seuil de condensation capillaire estimé au chapitre III : $\theta_c = 0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Ce choix, inspiré du coefficient de diffusion apparent (fig V.21, b) permet de caractériser les variations de D_h au moyen de deux valeurs particulières à rechercher par ajustements successifs. Ainsi interprété, le coefficient D_h doit être peu influencé par la température. Nous nous sommes donc limités à la recherche de valeurs identiques à 30°C et à 55°C.

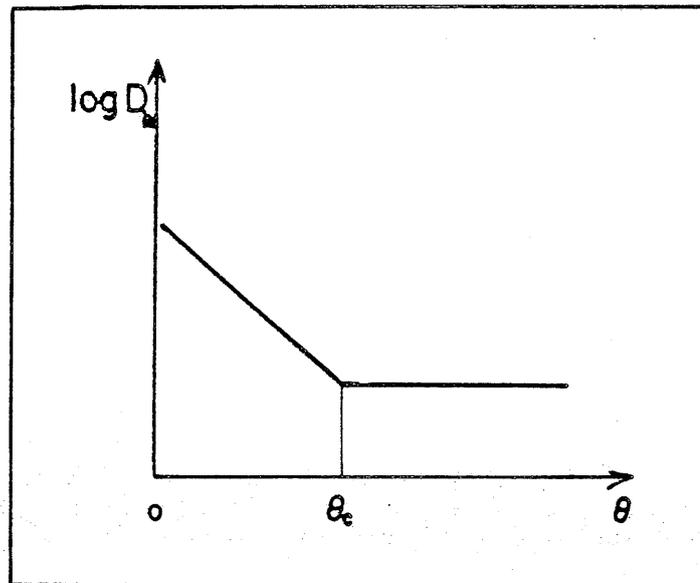


Figure V.25 : EVOLUTION SCHEMATIQUE DU COEFFICIENT D_h

b) Méthode d'estimation de $\lambda_h(\theta, h)$ à partir de l'expérience

Dès lors qu'on a adopté une évolution de D_h du type précédent, il est possible de tirer des données acquises durant les essais, des valeurs du coefficient λ_h . Nous exposons en annexe XI la procédure et sa mise en application, ne retenant ici que les indications essentielles qu'on peut en tirer concernant les facteurs agissant sur λ_h .

Les valeurs de λ_h obtenues par cette procédure apparaissent comme fonction à la fois de la teneur en eau θ et de l'humidité relative h . Pour la commodité de la présentation, nous avons remplacé cette dernière variable par la teneur en eau à l'équilibre $\theta_E(h)$ définie au chapitre III (4.2), plus représentative, pour les valeurs élevées de h , de l'isotherme de sorption. On peut décrire les résultats de la façon suivante :

- pour les faibles valeurs de $\theta_E(h)$, le calcul fournit un ensemble de valeurs de λ_h assez dispersées, dans lesquelles on ne peut déceler l'influence de la teneur en eau.

- pour les fortes valeurs de $\theta_E(h)$, le coefficient λ_h apparaît comme une fonction de la teneur en eau, d'allure exponentielle, avec une forte croissance aux teneurs en eau élevées.

- dans le domaine intermédiaire des valeurs de $\theta_E(h)$, les valeurs de λ_h apparaissent fonction à la fois de la teneur en eau θ et de $\theta_E(h)$.

Cette caractérisation des valeurs de λ_h est évidemment entachée par l'imprécision et l'insuffisance des données expérimentales, en particulier le faible nombre des mesures obtenues pour les fortes teneurs en eau. Nous l'adopterons cependant pour base d'une interprétation physique et d'une formulation de la fonction $\lambda_h(\theta, \theta_E)$.

c) Interprétation et formulation

Dans le domaine des faibles valeurs de θ_E , on peut considérer qu'on a affaire à une condensation d'eau essentiellement adsorbée sur la surface des pores. Les schémas moléculaires de l'adsorption et des phénomènes

de changements de phase, tels que nous les avons exposés aux chapitres I (1.1) et III (4.3, b) permettent de comprendre que le coefficient λ_h n'est pas influencé dans ce domaine par la teneur en eau. En effet, l'aire de l'interface eau condensée - phase gazeuse est constante et s'identifie à la surface spécifique du matériau.

Dans le domaine des fortes valeurs de θ_E , c'est la condensation d'eau capillaire qui domine. La forte croissance de λ_h avec la teneur en eau traduit l'augmentation de l'aire des interfaces capillaires siège de l'échange de molécules.

Enfin, le domaine des valeurs intermédiaires de θ_E se caractérise par une intervention concurrente des deux modes de condensation. L'influence de θ s'explique comme précédemment. L'influence de θ_E peut s'interpréter ainsi : dans un état de déséquilibre où la teneur en eau a la valeur θ , plus h (ou θ_E) est élevé, plus le nombre de classes de pores susceptibles d'être remplies à l'équilibre est grand. Le nombre de pores qui sont en cours de remplissage augmente donc avec h (ou $\theta_E(h)$) pour une valeur donnée de θ .

Tels sont les éléments d'interprétation, auxquels il faut bien entendu attribuer la valeur de simples hypothèses, qui nous ont guidé pour le choix d'une formulation de la fonction $\lambda_h(\theta, \theta_E)$, dont la représentation schématique est donnée par la figure (V.26).

- dans le domaine $\theta_E < \theta_c$, pouvant s'interpréter comme celui où domine la condensation d'eau adsorbée, le coefficient λ_h est une constante λ_a .

- dans le domaine $\theta_E > \theta_c + \Delta\theta_c$ où la condensation d'eau capillaire est supposée dominante, λ_h croît exponentiellement avec la teneur en eau :

$$\lambda_h = \lambda_c(\theta) = \lambda_c(0) \cdot \left[\frac{\lambda_c(0,10)}{\lambda_c(0)} \right]^{\frac{\theta}{0,10}} \quad (V.17)$$

formule dans laquelle la référence $\theta = 0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ est arbitraire.

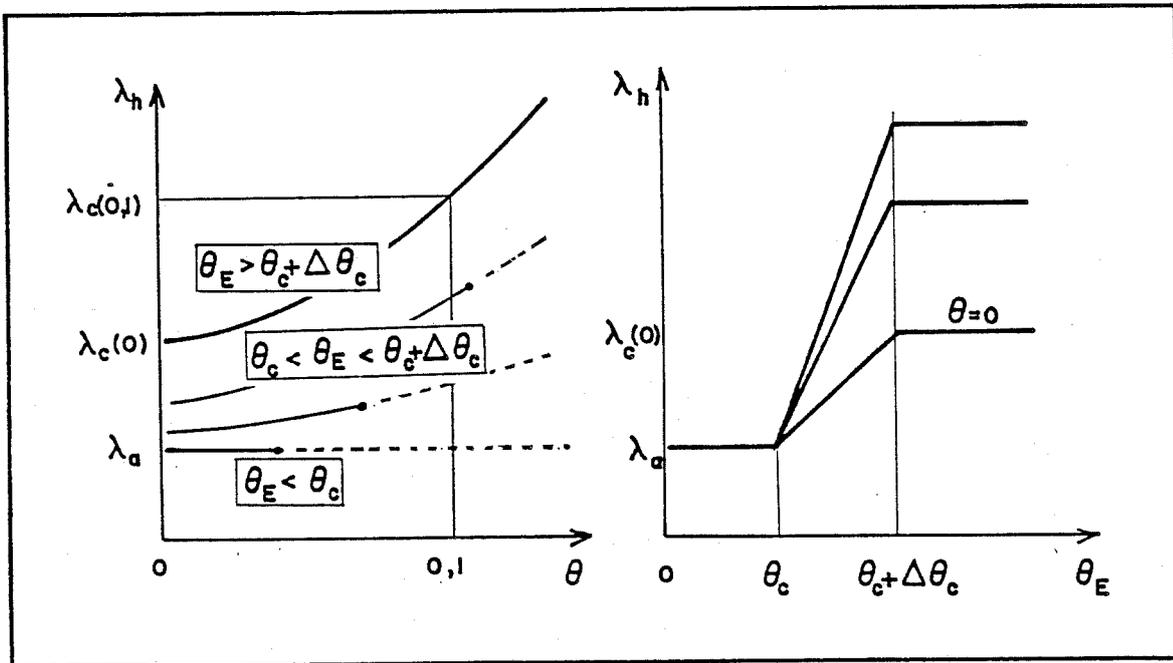


Figure V.26 : EVOLUTION SCHEMATIQUE DU COEFFICIENT DE CONDENSATION AVEC LA TENEUR EN EAU θ ET LA TENEUR EN EAU A L'EQUILIBRE θ_E .

- enfin, dans le domaine intermédiaire $\theta_c < \theta_E < \theta_c + \Delta\theta_c$, λ_h varie à la fois avec θ et θ_E :

$$\lambda_h = \lambda_\alpha + (\lambda_c(\theta) - \lambda_\alpha) \cdot \frac{\theta_E - \theta_c}{\Delta\theta_c} \quad (\text{V.18})$$

Cette formulation assez lourde du coefficient λ_h est la seule qui nous ait permis, au terme de plusieurs tentatives d'obtenir des simulations satisfaisantes. Elle nécessite si on admet que θ_c s'identifie au seuil de condensation capillaire, estimé au chapitre II à $0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ le choix de quatre paramètres : λ_α , les valeurs de λ_c pour $\theta = 0$ et $\theta = 0,10 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, et la valeur de l'intervalle $\Delta\theta_c$. Ce choix est

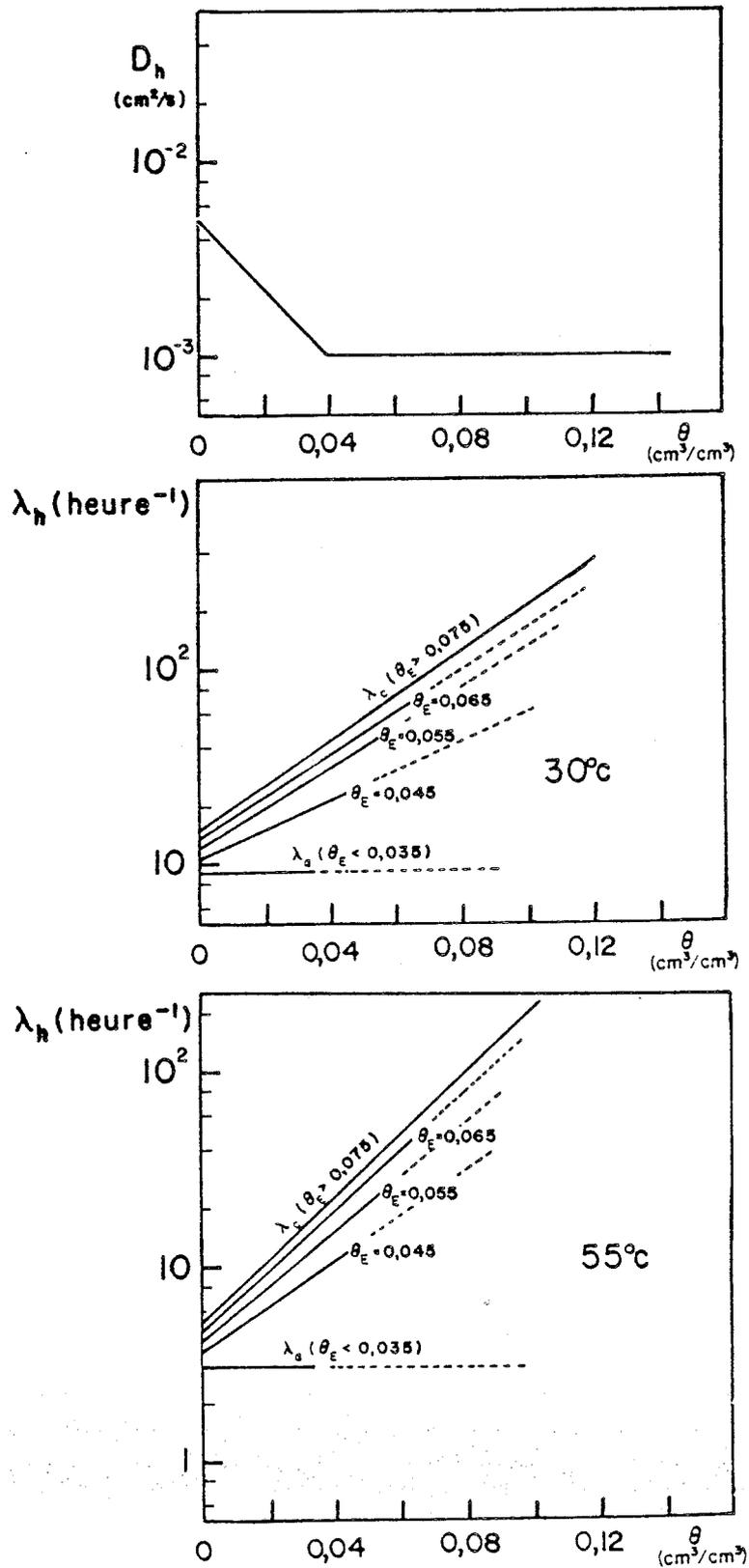


Figure V.27 : EVOLUTIONS ADOPTEES, POUR LA SIMULATION NUMERIQUE HORS EQUILIBRE, DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION D_h ET DE CONDENSATION λ_h

cependant plus réduit qu'il ne semble, si l'on utilise bien les observations expérimentales et l'interprétation physique des paramètres.

d) Enfin, un dernier élément permet de fixer un ordre de grandeur du coefficient de condensation dans le domaine de l'adsorption pure, λ_α . Sa valeur est en effet liée au temps nécessaire à la mise en équilibre d'un élément de volume du matériau soumis à une humidité relative constante, sous l'effet de la seule loi du changement de phase. Mettant à profit la quasi-linéarité de l'isotherme de sorption $\theta(h)$ dans le domaine de l'adsorption pure, on peut reprendre le calcul fait au paragraphe 5-1, d'où il résulte que la constante de temps de ce processus est :

$$t_2 = \frac{\rho_L}{\rho_{vs} \lambda_\alpha} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial h} \Big|_T \quad (V.14)$$

Le temps nécessaire à la mise en équilibre d'un échantillon est de l'ordre de $3t_2$ à $4t_2$. Celui-ci ne peut être supérieur à la durée de stabilisation de la teneur en eau d'échantillons minces, telle qu'on a pu l'estimer lors de la détermination des isothermes de sorption à l'équilibre, au chapitre II. On peut déduire de là une évaluation grossière du paramètre λ_α , qui nous a guidé dans la recherche d'une combinaison satisfaisante.

5.4. Simulation numérique et commentaires

Le programme de calcul, décrit plus en détail dans l'annexe X, consiste à résoudre par méthode des différences finies les équations énumérées au paragraphe 5.2.

Ce programme de calcul a été mis en oeuvre pour plusieurs combinaisons des paramètres qui caractérisent les variations des coefficients $D_h(\theta)$ et $\lambda_h(\theta, \theta_E)$. Parmi ces essais, nous en avons retenu un pour chacune des deux températures d'expérience 30°C et 55°C. Les valeurs adoptées pour caractériser les conditions à la frontière $x = 0$ - dont nous avons déjà indiqué l'influence mineure - sont $E' = 0,036$ cm et $h'a = 1$. Les valeurs du coefficient D_h ont été choisies indépendamment de la température, celle-ci ayant peu d'influence sur le coefficient de diffusion mixte de la vapeur. Elles sont indiquées sur la figure V.27, où sont également représentées les valeurs du coefficient λ_h , adoptées pour chacune des températures d'essai. Nous nous sommes limités à conserver, pour les deux températures

d'essai, la même valeur $\theta_c = 0,035 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ du seuil de condensation capillaire, telle qu'elle résulte de l'évaluation du chapitre II. L'intervalle $\Delta\theta_c$ est de $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ dans les deux cas.

Les figures V.28 et V.29 donnent l'évolution simulée de la teneur en eau pour chacune des températures, comparée aux données expérimentales. Au delà des premiers millimètres de l'éprouvette, la concordance avec la teneur en eau mesurée est globalement satisfaisante, dans toutes les phases de l'évolution. En ce qui concerne le voisinage immédiat de l'origine, la précision de la première mesure de teneur en eau ne permet pas d'apprécier objectivement l'adéquation des valeurs simulées. Notons seulement que la moyenne de la teneur en eau simulée dans les deux premiers millimètres est compatible avec la mesure.

En annexe IX, on examine l'incidence de la prise en compte des effets thermiques sur l'évolution ainsi simulée de la teneur en eau, et on vérifie à nouveau qu'elle est quantitativement faible, par rapport à la précision des données expérimentales.

La figure V.30 représente par ailleurs l'évolution de l'humidité relative qui résulte de la simulation. Elle permet d'analyser le mécanisme de la diffusion de vapeur accompagnée de condensation. On observe que le profil d'humidité relative évolue peu au delà des 20 premières minutes d'expérience. Dès les premiers instants, la vapeur diffuse dans la totalité de l'éprouvette, et sa concentration s'établit rapidement à une valeur pratiquement stationnaire. L'évolution de la teneur en eau en un point donné résulte alors principalement de la condensation sur place selon l'équation (III.42), avec des valeurs de h et $h_E(\theta)$ qui évoluent lentement du cours du temps.

Cette combinaison des valeurs de D_h et λ_h qui a permis d'aboutir à une reproduction satisfaisante des observations expérimentales, représentées figure V.27 n'est évidemment pas la seule solution au problème. C'est pourquoi on ne peut la considérer comme une véritable détermination des coefficients caractéristiques du matériau. Elle permet cependant de montrer qu'il est possible d'expliquer le comportement observé lors de l'humidification par condensation au moyen d'un modèle de transfert hors équilibre local, avec des valeurs des coefficients choisies sur la base de certaines caractéristiques préalablement déterminées de façon indépendante, cohérentes avec l'ensemble des informations dont nous disposons, et reposant sur une analyse qualitative

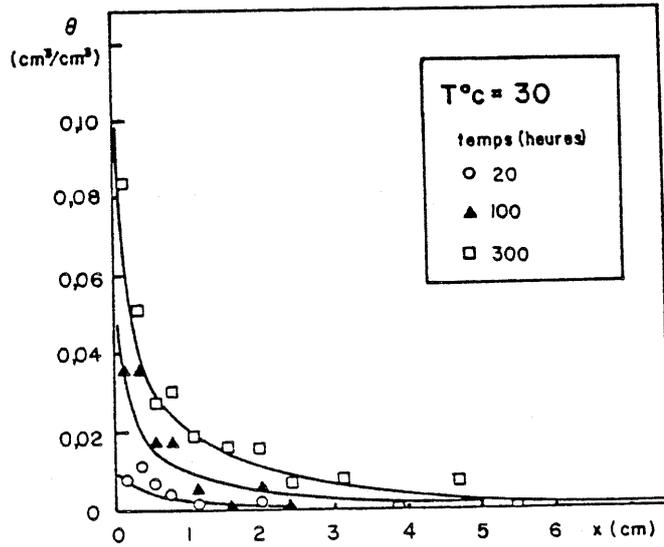


Figure V.28 : PROFILS DE TENEUR EN EAU AUX INSTANTS 20, 100 et 300 HEURES. (30°C) : points expérimentaux et profils simulés dans l'hypothèse du non équilibre local.

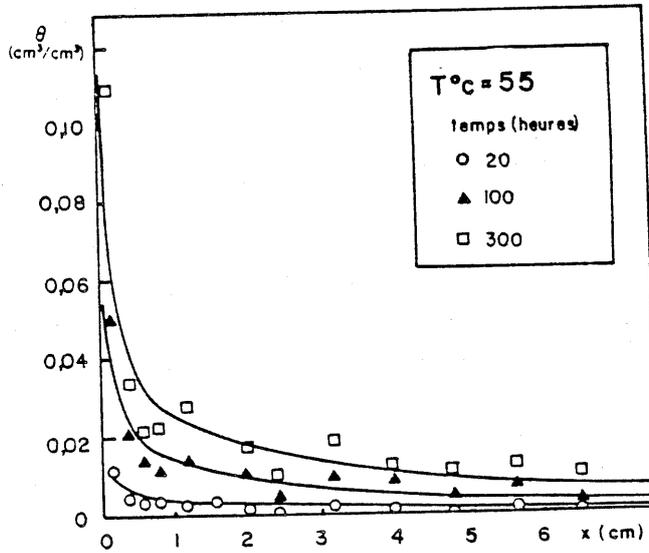


Figure V-29 : PROFILS DE TENEUR EN EAU AUX INSTANTS 20, 100 ET 300 HEURES (55°C) : points expérimentaux et profils simulés dans l'hypothèse du non équilibre local.

des processus physiques à l'échelle microscopique.

Sous cette réserve, la combinaison adoptée des paramètres D_h et λ_h appelle quelques commentaires.

En premier lieu, la valeur du coefficient D_h est notablement inférieure à l'estimation que nous avons donnée de celui-ci, dans le domaine de la pure diffusion mixte de la vapeur au chapitre IV, sur la base des données expérimentales d'imbibition. Nous avons des raisons de penser que ces valeurs ont été surestimées, et consacrons à ce point le paragraphe 6.3. La décroissance des valeurs de D_h entre la teneur en eau nulle et le seuil de condensation capillaire θ_c rappelle le comportement du coefficient D_h mis en évidence au chapitre IV (4.4) en supposant les pores du matériau connectés en série, sans pour autant que D_h atteigne des valeurs aussi faibles. Ceci suggère que le schéma des pores en parallèle avec tortuosité, retenu pour interpréter les données issues de l'imbibition est incorrect. Le comportement du coefficient D_h aux teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire, pourrait ainsi s'interpréter comme résultant de la diffusion de la vapeur dans des chemins formés en grande partie des pores de plus grande dimension du matériau, mais comportant cependant quelques passages obligés à travers les pores les plus fins, qui seraient à l'origine notamment de la décroissance de D_h avec la teneur en eau, dans le domaine en deçà du seuil de condensation capillaire.

Notre seconde remarque concerne l'influence de la température sur les valeurs caractéristiques λ_a et $\lambda_c(0)$. Nous observons qu'entre 30°C et 55°C, c'est le produit $P_{vs} \lambda_a$ ou $P_{vs} \lambda_c(0)$ qui se conserve, plutôt que les valeurs de λ_a et $\lambda_c(0)$. Cette observation tend à remettre en cause le bien-fondé du facteur P_{vs} dans la formulation adoptée du taux de condensation, et constitue un argument en faveur de la formulation issue de la thermodynamique des processus irréversibles, qui ne comporte pas ce facteur.

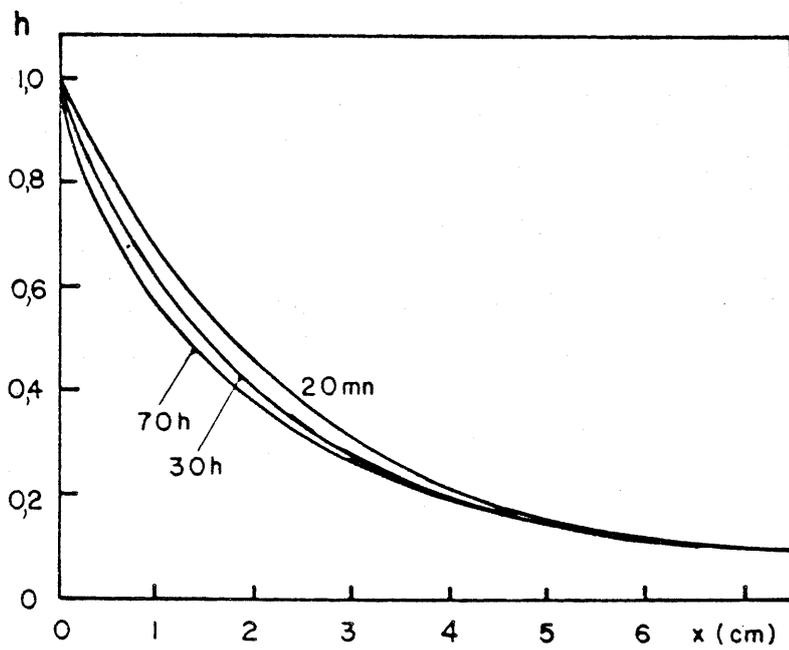
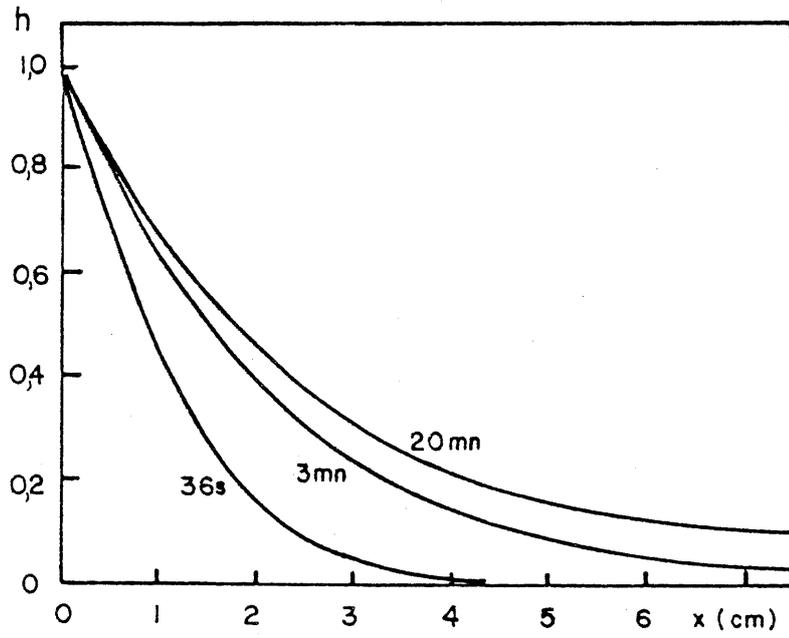


Figure V.30 : EVOLUTION SIMULEE DU PROFIL D'HUMIDITE RELATIVE DANS L'HYPOTHESE DU NON EQUILIBRE LOCAL (55°C).

6. COMPLEMENTS ET CONCLUSIONS

6.1. Résumé de la démarche

Au cours des différentes tentatives que nous avons faites pour définir les processus en jeu lors de l'humidification par condensation du mortier initialement sec, trois grandes hypothèses ont été faites. La figure (V.31) rappelle, pour la température de 30°C, les évolutions avec la teneur en eau du coefficient de diffusion D_h associées à chacune d'elle.

(A) L'équilibre local est assuré et le coefficient de diffusion D_h résulte d'un mécanisme d'intervention des îlots capillaires dans le transfert global identique à celui qui a lieu dans les processus d'imbibition. Cette hypothèse a été utilisée pour examiner l'influence de la condition d'apport de la vapeur à l'origine, et n'a abouti à aucune explication satisfaisante au regard des données expérimentales.

(B) L'équilibre local est assuré, mais le coefficient de diffusion, qualifié *d'apparent*, est choisi pour reproduire au mieux les données expérimentales.

(C) La condensation a lieu hors équilibre local. La combinaison du coefficient D_h représenté par la courbe (C) et du coefficient de condensation λ_h défini sur la figure V.27 permet d'obtenir une représentation assez satisfaisante des données expérimentales.

Nous allons maintenant examiner l'application de chacune de ces approches au cas d'un matériau initialement humide.

6.2. Interprétation des expériences sur matériau préalablement humidifié

Les figures V.32 et V.33 montrent, en regard des données expérimentales, pour les teneurs en eau initiales $\theta_i = 0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ et $0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, les profils de l'accroissement $\theta - \theta_i$ obtenus par simulation numérique, avec chacune des hypothèses (A), (B), (C).

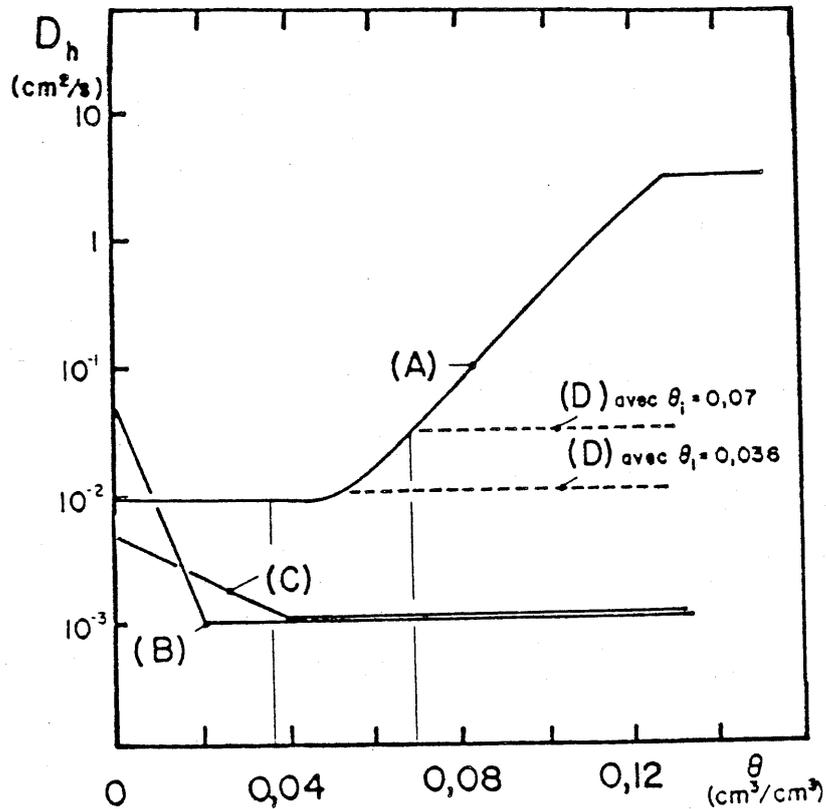


Figure V.31 : RECAPITULATION DES DIFFERENTES HYPOTHESES CONCERNANT LE COEFFICIENT DE DIFFUSION D_h (30°C)

- (A) Evolution d'après les expériences d'imbibition
- (B) Coefficient de diffusion apparent d'après les expériences d'humidification par condensation.
- (C) Evolution adoptée dans l'hypothèse du non équilibre local, jointe au coefficient λ_h de la figure V.27.
- (D) Valeurs adéquates pour la simulation avec teneur en eau initiale non nulle, hors équilibre local.

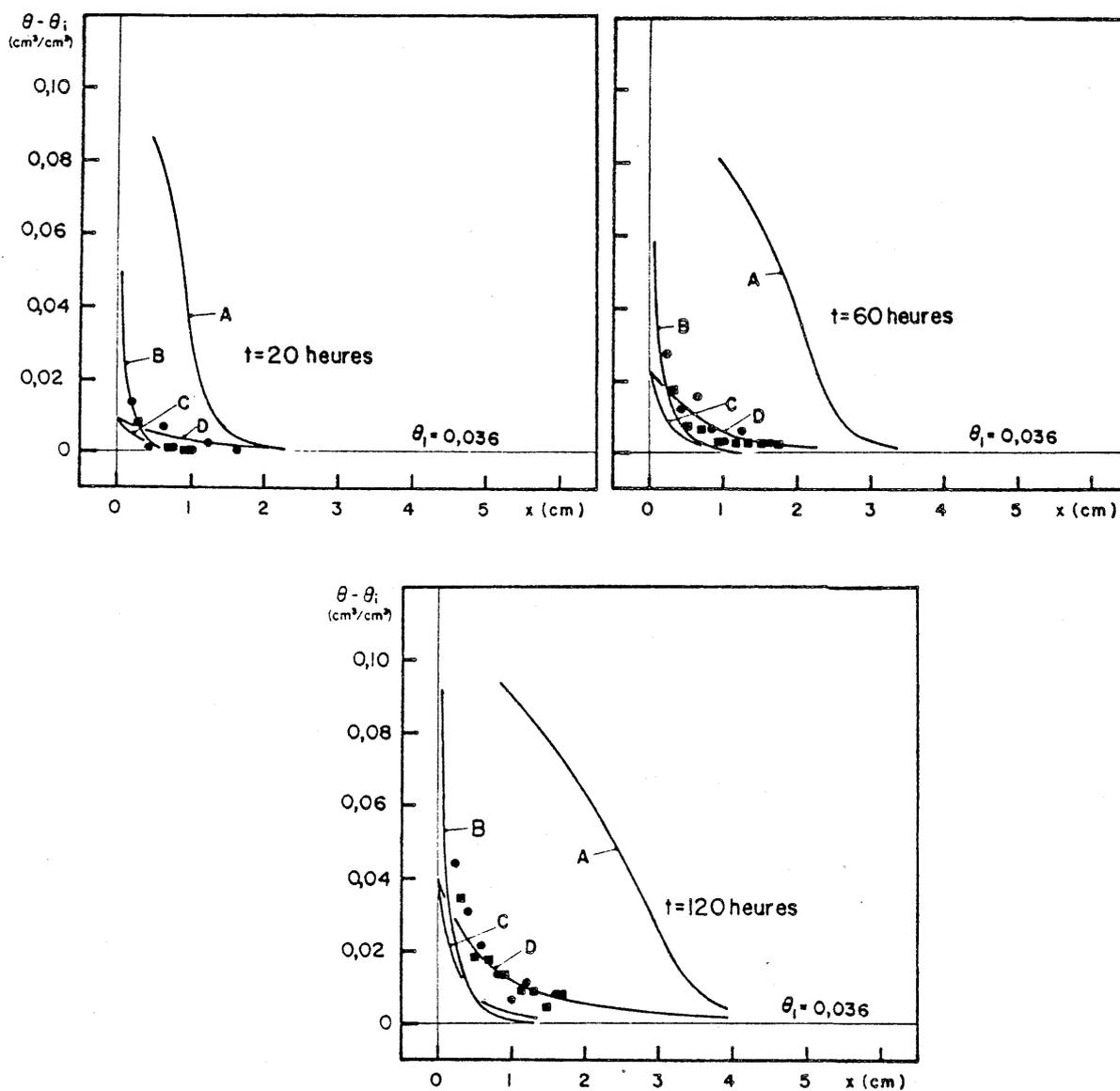


Figure V.32 : PROFILS D'ACCROISSEMENT DE TENEUR EN EAU SUR EPROUVETTE A TENEUR EN EAU INITIALE $0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. (30°C). Points expérimentaux et profils simulés selon les quatre hypothèses.

Comme on pouvait s'y attendre, l'hypothèse (A) n'aboutit, pas plus que pour un matériau sec, à une reproduction satisfaisante des données expérimentales.

L'application de l'hypothèse (B) donne lieu à des profils qui présentent avec l'expérience une divergence qui apparaît le plus nettement aux durées élevées et lorsque la teneur en eau initiale est $0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Le coefficient D_h apparaît ainsi fortement sous estimé, pour ce type d'expériences. L'aptitude de cette évaluation de D_h à reproduire approximativement les profils expérimentaux se limite donc en fait aux conditions initiales pour lesquelles elle a été établie. C'est une raison supplémentaire pour qualifier d'apparent ce coefficient, dont l'évolution avec la teneur en eau ne reflète pas les processus physiques en jeu.

La simulation à laquelle donne lieu l'hypothèse (C), qui donnait de bons résultats pour un matériau sec, n'est pas satisfaisante au regard de l'expérience. L'examen des profils d'humidité relative indique que cette inadéquation provient essentiellement de valeurs insuffisantes de D_h .

Il apparaît nécessaire, pour traiter le cas d'un matériau initialement humide, d'adopter un coefficient de diffusion plus grand que pour un matériau sec. Ceci peut s'expliquer si l'on se réfère aux mécanismes exposés au paragraphe 4.3. L'inhibition des îlots d'eau condensée vis à vis du transfert y est en effet expliqué par le fait que ceux-ci sont en cours de formation. Or, lorsque le matériau a été porté, avant l'expérience, dans un état d'équilibre de teneur en eau non nulle, et supérieure au seuil de condensation capillaire, un certain nombre de ces îlots sont déjà formés, et en état d'équilibre avec la vapeur à la pression de vapeur qui règne initialement dans le matériau. Au cours du processus de transfert ultérieur, les pores du matériau initialement remplis par capillarité ne sont le siège d'aucune condensation, et sont en mesure de participer au transfert de la vapeur suivant le mécanisme décrit dans le cas de l'équilibre local.

Ces observations suggèrent d'adopter pour le coefficient D_h , dans le cas d'un matériau initialement humide, la valeur donnée par la courbe (A), à la teneur en eau initiale. Cette valeur de D_h est maintenue

constante au cours de l'évolution, puisque l'augmentation de teneur en eau ultérieure est due à la formation d'ilôts capillaires nouveaux qui ne peuvent participer au transfert de la vapeur.

Les profils (D) représentent les simulations obtenues avec cette hypothèse (soit $D_h = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\theta_i = 0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ et $D_h = 410^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\theta_i = 0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$), et en conservant les valeurs préalablement établies pour le coefficient de condensation λ_h . Ces simulations sont nettement plus proches des données expérimentales que celles que nous avons obtenues avec les autres hypothèses, sans pourtant être pleinement satisfaisantes. En particulier, la teneur en eau au voisinage de l'origine est sous-estimée, ce qu'on peut attribuer à une valeur insuffisante du coefficient de condensation pour les valeurs élevées de h ou θ .

Nous sommes ainsi conduits à admettre qu'au cours d'un processus d'humidification donné, le coefficient de diffusion ne dépend pas seulement de la teneur en eau instantanée du matériau, mais aussi de son état initial.

6.3. Le coefficient de diffusion de la vapeur dans les conditions de l'imbibition

Comme nous l'avons montré au paragraphe 5.4, l'étude de l'humidification par condensation de vapeur nous a conduit à adopter un coefficient de diffusion de la vapeur sensiblement inférieur à celui qui nous était apparu représentatif au vu du comportement expérimental, dans le domaine des teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire, dans les conditions de l'imbibition. Ce dernier était évalué, rappelons-le, sur la base d'un modèle de pores connectés en parallèle, avec un facteur de tortuosité de 0,5.

Pour adopter, au chapitre IV, cette estimation du coefficient D_h dans le domaine de la diffusion de vapeur pure, nous nous sommes appuyés sur le fait qu'elle coïncidait de façon satisfaisante avec l'évaluation expérimentale issue des essais d'imbibition, *interprétés dans l'hypothèse de l'équilibre local*. Ayant introduit l'hypothèse du non-équilibre, dans le

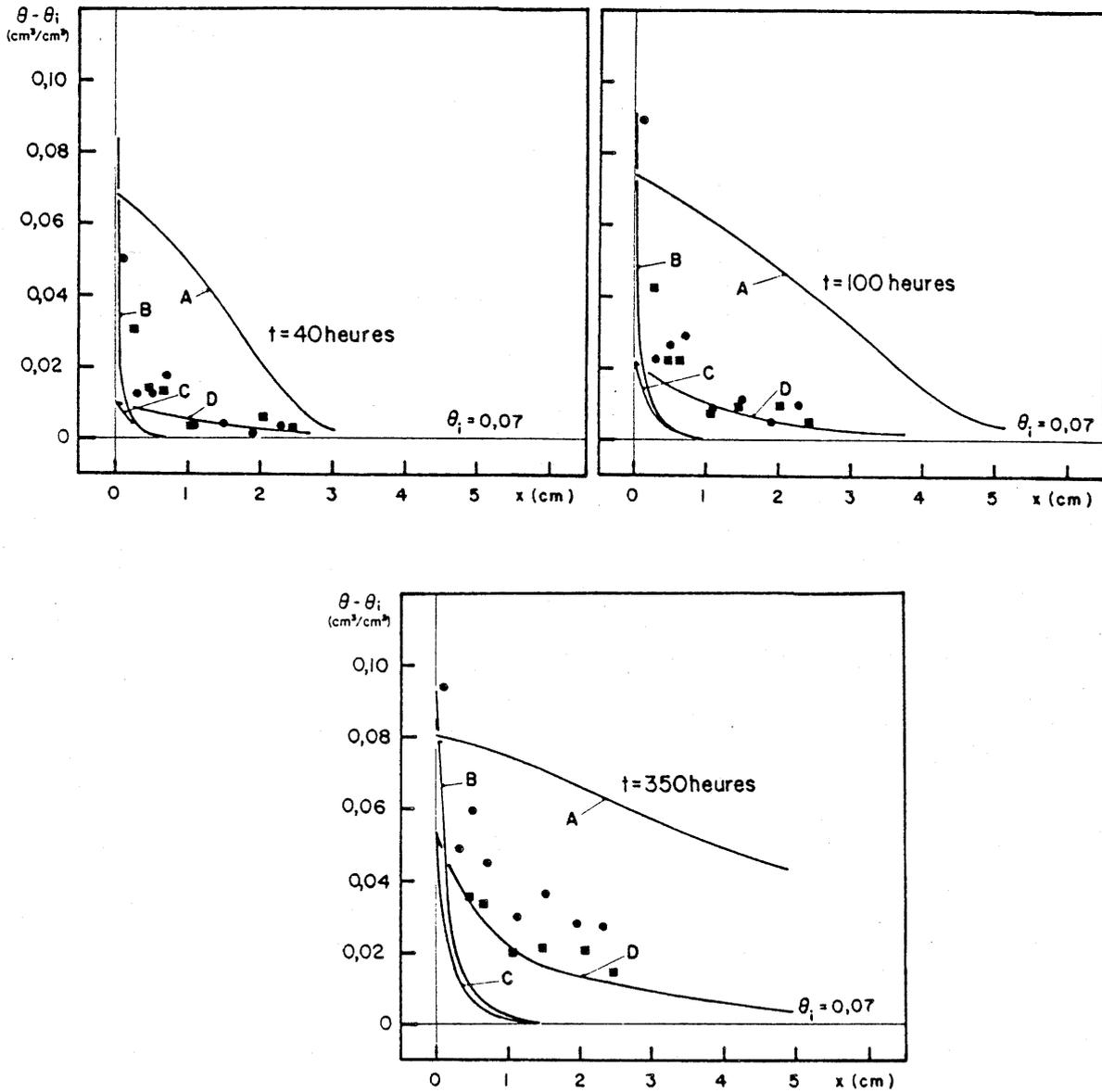


Figure V.33 : PROFILS D'ACCROISSEMENT DE TENEUR EN EAU SUR EPROUVETTE A TENEUR EN EAU INITIALE VOISINE DE $0,07 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. (30°C) Points expérimentaux et profils simulés selon les quatre hypothèses.

cas d'un processus de diffusion de vapeur accompagné de condensation, nous sommes maintenant en mesure de critiquer cette démarche.

Lorsque le matériau subit une imbibition par apport de liquide, on doit distinguer dans le profil de teneur en eau à un instant donné deux zones (fig. V.34).

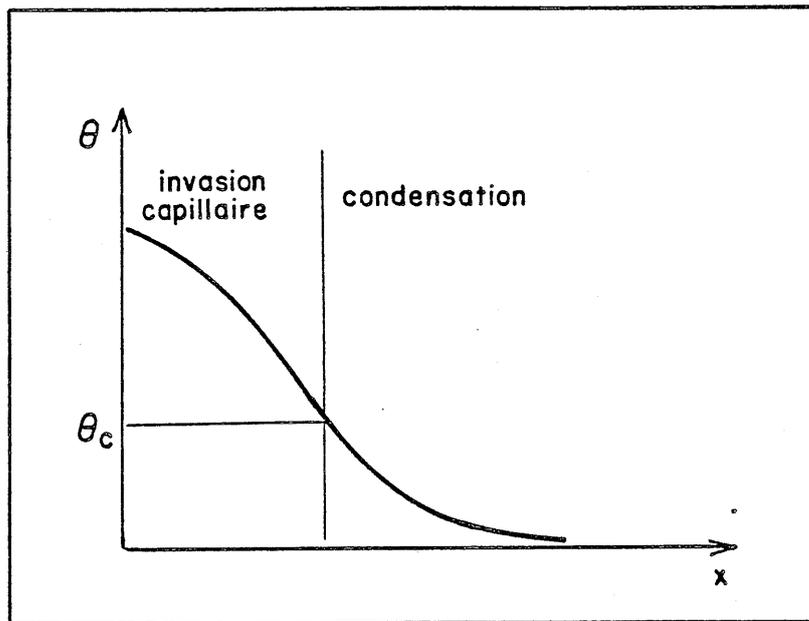


Figure V.34 : DISTINCTION HYPOTHETIQUE DE DEUX ZONES DU PROFIL DE TENEUR EN EAU LORS DE L'IMBIBITION.

La zone où la teneur en eau est supérieure au seuil de condensation capillaire dans les pores les plus fins, θ_c , a été imbibée par suite de l'invasion capillaire, et comme nous l'avons vu, l'équilibre local entre phases s'y établit sans doute de façon quasi instantanée (paragraphe 5.1). La partie plus éloignée de l'origine n'a pu être atteinte par l'invasion capillaire, puisque sa teneur en eau est inférieure au seuil θ_c . Elle ne contient que

de l'eau adsorbée, qui n'a pu parvenir dans cette zone de l'éprouvette que par diffusion de vapeur et condensation, phénomène qui est susceptible d'avoir lieu hors équilibre. Dans l'étude du processus d'imbibition, l'hypothèse d'équilibre local n'est donc légitime que pour traiter la zone du profil où $\theta > \theta_c$. Les coefficients de transfert évalués au chapitre IV pour les teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire sont donc *purement apparents* puisque dans cette zone, ce n'est pas nécessairement une simple loi de diffusion qui détermine les transferts. Ajoutons qu'on peut voir dans l'existence d'un transfert hors équilibre dans la zone où le seuil de condensation capillaire n'est pas atteint l'explication des défaillances observées de la loi $\theta = f(x/\sqrt{t})$ évoquées aux paragraphes 1.2 et 6.2 du chapitre IV.

Bien entendu, cette observation devrait nous conduire à reprendre, non dans son principe, mais au niveau quantitatif, la mise en oeuvre du modèle dit des ellipsoïdes que nous avons considéré comme représentant correctement la contribution des phases au transfert dans les conditions de l'équilibre local. En effet, dans ce cadre, le choix du coefficient de diffusion de la vapeur conditionne le comportement du coefficient de diffusion global, non seulement en dessous du seuil de condensation capillaire, mais aussi au delà de celui-ci, par le biais du rôle joué par le coefficient Δ_0 . Faute d'une méthode permettant d'estimer objectivement le coefficient de diffusion vrai de la vapeur, nous nous en tiendrons aux résultats obtenus au chapitre IV.

6.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, plusieurs éléments susceptibles d'expliquer le processus observé expérimentalement lors de l'humidification par condensation ont été examinés, avec une précision variable selon le cas. Il apparait sans ambiguïté que, sans une remise en cause du mécanisme d'intervention de la phase liquide dans le transfert qui avait permis d'expliquer le processus d'imbibition, aucun des autres facteurs n'est capable à lui seul d'expliquer les différences entre les deux processus. Ainsi, ni la résistance

d'origine aérodynamique et thermique qu'offre l'air humide qui alimente le matériau en vapeur d'eau, ni la présence éventuelle d'un gradient de température important dans le matériau ne perturbent de façon appréciable la cinétique d'humidification si l'on maintient l'hypothèse d'un coefficient de diffusion fortement croissant avec la teneur en eau.

Il apparaît ainsi nécessaire d'adopter, pour traiter les processus de condensation, une conception radicalement différente du rôle de la phase capillaire. L'inhibition, au moins partielle, des îlots capillaires en cours de remplissage vis à vis du transfert global est donc un phénomène mis en évidence avec grande vraisemblance. En soi, cette hypothèse équivaut à l'absence d'équilibre local, comme nous l'avons montré, ce qui nous a conduit à traiter le problème au moyen d'équations comportant une loi qui gouverne le taux de condensation. Rappelons à nouveau que les évaluations des coefficients auxquelles nous avons procédé dans ce cadre ne peuvent être considérées comme des déterminations expérimentales. Dans leur principe même, nos essais au cours desquels seule la teneur en eau est mesurée ne permettent pas une telle détermination. Toutefois, les évaluations avancées sont cohérentes avec l'ensemble des données dont nous disposons par ailleurs sur le matériau, et se prêtent à une interprétation physique à l'échelle microscopique.

L'obstacle auquel nous nous heurtons est donc la nécessité d'étudier à l'aide de l'expérience deux coefficients caractéristiques indépendants : le coefficient de diffusion, et le coefficient de condensation. On ne peut le surmonter qu'au moyen de mesures ou d'expériences complémentaires.

La démarche mise en oeuvre avec l'hypothèse du non équilibre comporte deux aspects inséparables : l'adoption de valeurs du coefficient de diffusion exprimant la non intervention de la phase capillaire dans le transfert, et l'existence d'un écart permanent entre les états thermodynamiques des deux phases, dont l'importance dépend du coefficient de condensation adopté. En fait, une évolution donnée des profils de teneur en eau peut sans doute être obtenue au moyen de toute une gamme de combinaisons des coefficients, faisant appel dans diverses proportions à chacun de ces deux éléments. De ce point de vue, la représentation adoptée au paragraphe 4 au moyen d'un coefficient de diffusion dit apparent avec équilibre local peut être interprétée comme le cas limite où le coefficient de condensation est très grand, donnant

lieu à un écart entre les états des phases pratiquement nul, mais suffisant toutefois pour interdire aux flots capillaires d'intervenir dans le transfert de la vapeur. La qualité de nos données expérimentales ne nous permet pas de situer avec certitude, dans la gamme des représentations possibles du processus observé, celle qui correspond à la réalité physique. Nous n'avons pu que donner à titre d'exemple une de ces représentations, qui n'entre en contradiction avec aucune des informations disponibles.

Une question-clé qui conditionne le choix de la représentation du processus est l'ordre de grandeur et l'évolution avec la teneur en eau du coefficient de diffusion de la vapeur en deça du seuil de condensation capillaire. Cette question est essentiellement liée au choix entre deux hypothèses de connexion des pores. L'une admet la possibilité pour la vapeur de transiter exclusivement dans des pores dont la dimension permet une diffusion purement moléculaire, donnant lieu à un coefficient D_h élevé et constant. L'autre suppose le passage obligatoire à travers des pores fins, siège d'effusion et dont la section se réduit à mesure que l'épaisseur adsorbée augmente, donnant lieu à un coefficient D_h faible et décroissant jusqu'au seuil de la condensation capillaire. La seconde hypothèse apparaît, au terme de l'étude de l'humidification par condensation comme la plus probable, bien que nous ne puissions déterminer numériquement l'évolution convenable de D_h . Le choix de la première hypothèse, adopté dans l'interprétation du processus d'imbibition, semble erroné. Son apparente aptitude à décrire les données expérimentales proviendrait de la non prise en compte du déséquilibre local aux teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire.

Une dernière remarque nous est suggérée par l'interprétation retenue pour les essais sur matériau initialement humide. Elle nous a conduit à admettre que le coefficient de diffusion dépend de la teneur en eau initiale. Plus généralement, celui-ci apparaît comme un coefficient à déterminations multiples, fonction non seulement de la teneur en eau instantanée, mais de l'histoire antérieure de l'élément de volume considéré. Cette observation laisse prévoir des complications considérables dès lors qu'on aura à étudier des évolutions complexes, dans lesquelles la teneur en eau ne varie pas de façon monotone avec le temps, telles qu'elles peuvent se présenter dans les conditions réelles des parois du bâtiment.

C O N C L U S I O N

S'il faut résumer en quelques mots les conclusions de l'analyse que nous venons de mener, nous retiendrons deux idées essentielles. En premier lieu, dans un matériau comme le mortier de ciment, qui comporte une gamme très étendue de dimensions de pores, l'eau condensée sous forme capillaire qui est susceptible de contribuer au transfert de masse, se présente sous forme d'une phase discontinue dans un intervalle d'états d'humidité beaucoup plus étendu que dans les milieux poreux tels que les sols. Il en résulte que le rôle joué par le transfert de la vapeur reste sensible dans la valeur du coefficient de diffusion même lorsque la quantité d'eau capillaire est importante. En second lieu, la quantité d'eau capillaire présente ne suffit pas à déterminer son intervention dans le transfert. Le rôle qu'elle joue dépend essentiellement du processus qui aboutit à la formation des îlots capillaires. Si l'eau y parvient sous forme préalablement condensée, comme dans le cas d'une invasion capillaire, ces îlots contribuent fortement au transfert et sont en équilibre avec la vapeur. Si au contraire ils sont en voie de formation comme dans les processus de condensation, ils sont inhibés du fait d'un déséquilibre plus ou moins important et durable avec la vapeur environnante. Leur rôle dans le transfert disparaît, et une loi de la condensation doit être introduite parmi les équations du processus.

Nous pensons avoir présenté un ensemble d'observations expérimentales et de modélisations qui permettent de donner une certaine consistance aux hypothèses que nous venons d'énoncer. Elles ont été mises en oeuvre sur le plan quantitatif pour le premier type de processus. Pour le second, on n'a pu mener à terme leur explicitation. Ceci tient au fait que ces hypothèses impliquent que deux coefficients variables sont nécessaires pour caractériser les transferts : un coefficient de diffusion, et un coefficient de condensation, qu'il est impossible de déterminer simultanément dans nos expériences où seule la teneur en eau est mesurée.

Seules des expériences complémentaires pourraient permettre de disposer des données nécessaires pour achever et confirmer la démarche proposée. La première approche qui vient à l'esprit est de mesurer au sein du matériau et de façon indépendante la grandeur d'état qui fait défaut dans nos expériences, la pression relative de la vapeur, en vue d'en déduire à la fois le coefficient de diffusion et le degré de déséquilibre entre les phases au cours d'un processus transitoire et par conséquent le coefficient de condensation. Cette solution ne nous paraît pas à retenir, pour deux raisons. D'une part les méthodes de mesure de l'humidité relative ne sont pas actuellement totalement maîtrisées. D'autre part, les phénomènes de déséquilibre entre phases doivent se concevoir à l'échelle microscopique, et un capteur d'humidité relative introduit dans un échantillon risque fort de perturber gravement ce phénomène, et de mesurer une pression de vapeur non significative à l'échelle des pores. Une démarche alternative pourrait consister à éliminer le rôle du coefficient de transfert pour isoler celui de la cinétique de condensation. Ce but pourrait être atteint en réalisant la condensation dans un matériau finement divisé dans lequel le transfert aurait lieu de façon quasi instantanée. La cinétique d'humidification serait alors contrôlée par la seule loi du changement de phase.

Nos données expérimentales appellent par ailleurs des compléments sur un second plan. Elles concernent toutes en effet, qu'il s'agisse des isothermes de sorption à l'équilibre ou des essais en régime transitoire, des évolutions dans le sens des teneurs en eau croissantes. Il est donc indispensable, pour parvenir à une connaissance complète du matériau, d'étudier les propriétés d'équilibre en désorption, et d'examiner si, dans les conditions du séchage transitoire, la configuration envisagée de la phase capillaire se reproduit et donne naissance aux mêmes phénomènes de non-équilibre. Enfin, l'étude des processus de transfert dans des conditions transitoires et non isothermes pourrait aussi faire l'objet d'investigations. Le modèle classique des transferts simultanés de chaleur et de masse, que nous avons mis en oeuvre dans des conditions très simplifiées, fournit un point de départ satisfaisant dans la mesure où il prend en compte l'éventualité d'une phase capillaire discontinue. Nos estimations dans ce domaine pourraient permettre d'en perfectionner l'application. D'autre part, l'effet thermique à l'échelle microscopique d'un éventuel déséquilibre des phases et de la condensation localisée pourrait être examiné.

On voit que beaucoup reste à faire avant de disposer des données complètes qui permettraient de modéliser, en prenant en compte l'ensemble des phénomènes, les migrations simultanées de chaleur et d'humidité dans les conditions auxquelles sont soumises les parois des bâtiments. Ajoutons que les mêmes investigations devraient être conduites pour bien d'autres matériaux et notamment le béton. Contentons-nous ici d'évaluer sommairement l'impact des informations que notre travail a permis d'acquérir sur les méthodes de modélisation en usage.

La connaissance de l'évolution avec la teneur en eau du coefficient de diffusion dans les conditions de l'imbibition est immédiatement utilisable pour la représentation d'une paroi soumise à une pluie battante, sous réserve de déterminer cette évolution pour les matériaux susceptibles d'y être exposés tels que béton et enduits. La méthode de mesure dont nous avons montré l'efficacité pour le mortier peut être retenue dans ce but. Les périodes d'exposition à la pluie jouent sans doute un rôle non négligeable dans l'histoire des migrations d'eau dans une paroi, en raison de la grande quantité d'eau absorbée alors. Mais la phase ultérieure de redistribution et de réévaporation de cette eau, et les périodes où la paroi échange de l'eau avec l'atmosphère environnante dont l'humidité relative et la température varient de façon plus ou moins cyclique, sont certainement tout aussi importantes. De ce point de vue, l'approche que nous avons proposé pour évaluer le rôle des couches d'air en contact avec le matériau dans l'échange d'humidité, en prenant en compte les effets thermiques peut être utilisée dans son principe et approfondie, moyennant une connaissance des profils de vitesse du vent au voisinage des parois. Quant au transfert d'eau dans la paroi elle-même dans de telles conditions, il faut bien dire que nos conclusions permettent plus de montrer les difficultés du problème que de le résoudre. Nous avons en effet été conduit à mettre en doute que le phénomène puisse être traité, comme il est d'usage, au moyen d'une équation de diffusion, et avons montré qu'en tout cas, le coefficient de diffusion qui régit l'imbibition n'est pas en toutes circonstances adéquat pour traiter les transferts dans des conditions d'échange avec l'extérieur différentes. Il semble de plus dépendre de l'histoire antérieure de l'état d'humidité de chaque point de la paroi. Il s'agit de constatations qui seraient de nature à compliquer considérablement le problème. Il faut toutefois modérer ces observations en remarquant que si

nos expériences semblent mettre en évidence des phénomènes de non équilibre des phases, et leurs conséquences sur la nature des transferts, c'est dans des conditions extrêmes : il s'agissait pour nous d'humidifier un matériau totalement sec avec de l'air saturé d'humidité. On peut penser que dans les parois du bâtiment, en dehors peut-être de la zone immédiatement voisine de l'atmosphère, aucun point n'est soumis à des traitements aussi brutaux. L'évolution de la teneur en eau est sans doute, dans la plus grande partie, lente et de faible amplitude, de sorte que les phénomènes liés au non-équilibre peuvent y être beaucoup moins sensibles. Ainsi, plusieurs auteurs, et récemment PERRIN [125] ont pu réaliser des modélisations concordant de façon satisfaisante avec l'expérience sans remettre en cause l'hypothèse d'équilibre ni le coefficient de diffusion qui en résulte. Les phénomènes particuliers que nous avons mis en évidence mériteraient donc d'être pris en considération plus particulièrement pour traiter les zones des parois voisines de l'interface avec l'atmosphère, notamment les enduits, dont le rôle dans la thermique de l'ensemble n'est pas négligeable.

A N N E X E I

VALEURS NUMERIQUES EMPLOYEES

Les valeurs numériques données ici ont été tirées des ouvrages suivants :

K. RAZNJEVIC ; tables et diagrammes thermodynamiques (Eyrolles, ed., 1970)

A. LENCASTRE ; Manuel d'hydraulique générale (Eyrolles, ed., 1976)

BARROW ; op. cit. [2]

DE VRIES Op cit. [64]

Pour les besoins de certains calculs des valeurs moyennes ont été adoptées, sans rechercher une précision illusoire par rapport à celle des estimations envisagées. Ces valeurs sont marquées de (*) dans la table qui suit.

Enfin le choix des unités n'obéit à d'autre règle que l'usage courant et la commodité.

1. GRANDEURS CONCERNANT L'EAU ET SA VAPEUR

$T^{\circ}\text{C}$	$\rho_{\text{vs}} (\text{kg}/\text{m}^3)$	$\nu (\text{cm}^2/\text{s})$	$\sigma (\text{N}/\text{m})$	$D_0 (\text{cm}^2/\text{s})$	$l_m (\text{\AA})^*$
20°C	0,0173	0,0101	0,0729	0,251	1280
30°C	0,0304	0,0082	0,0712	0,266	1330
35°C	0,0396	0,00735	0,0704	0,275	1370
45°C	0,0654	0,0060	0,0687	0,293	1440
55°C	0,104	0,0050	0,0670	0,311	1500

Rappelons (chap. III, 1.4) que le coefficient de diffusion moléculaire libre de l'eau dans l'air à la pression atmosphérique et dans l'hypothèse de grande dilution est calculé par la formule :

$$D_0 = 0,217 \left(\frac{T}{273,15} \right)^{1,88} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

et que l'estimation du libre parcours moyen s'en déduit :

$$D_0 = \frac{1}{3} \ell_m \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Masse volumique de l'eau liquide (*) $\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$

Chaleur latente de vaporisation entre 20°C et 55°C (*) $L = 2500 \text{ kJ/kg}$

Coefficient moyen de variation de p_{vs} : (*) $\alpha = \frac{1}{p_{vs}} \cdot \frac{dp_{vs}}{dT} = 5 \cdot 10^{-2} (\text{°K})^{-1}$

Coefficient de variation de σ : (*) $\beta = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dT} = -2,5 \cdot 10^{-3} (\text{°K})^{-1}$

PROPRIETES DE LA MOLECULE (utilisées notamment pour la théorie polaire de l'adsorption)

Encombrement en phase liquide ou adsorbée (*) : $3,1 \text{ \AA}$

Moment dipolaire naturel : $\mu_0 = 1,82 \cdot 10^{-18}$ (unité électrostatique C.G.S.)

Polarisabilité interne $\beta_{int} = 1,44 \text{ \AA}^3$

Polarisabilité d'orientation (*) $\frac{\mu_0^2}{3k_B T} = 26 \text{ \AA}^3$

2. PROPRIETES DU MORTIER NORMAL

Il s'agit ici d'évaluations faites par nous-même, et utilisées dans l'ensemble du mémoire.

Masse volumique à sec : $\rho_S = 2,07 \text{ g/cm}^3$

Porosité totale : $\eta_0 = 0,17 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$

Surface spécifique $S_o = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

Teneur en eau monomoléculaire $\theta_m = 0,0048 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$

Seuil de condensation capillaire dans les pores les plus fins en sorption (*)

$$\theta_c = 0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$$

$$h_c = 0,6$$

$$\phi_c = -500 \text{ bars}$$

3. PROPRIETES THERMIQUES DE L'AIR ET DU MORTIER

AIR :

Viscosité cinématique (*) $\nu_a = 0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$

Masse volumique dans des conditions voisines de la normale (*)

$$\rho_a = 1,2 \text{ kg/m}^3$$

Conductibilité thermique (*) $\lambda_a = 0,025 \text{ w/m/}^\circ\text{K}$

Diffusivité thermique (*) $D_{tha} = 0,25 \text{ cm}^2/\text{s}$

MORTIER

Chaleur massique (*) : $C_m = 0,8 \text{ kJ/kg/}^\circ\text{K}$

Conductibilité thermique (*) : $\lambda_m = 1 \text{ w/m/}^\circ\text{K}$

Diffusivité thermique (*) : $D_{thm} = \frac{\lambda_m}{\rho_s C_m} = \frac{1}{2000 \cdot 0,8} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

A N N E X E I I

CONDENSATION D'EAU A L'EQUILIBRE :

COMPLEMENTS EXPERIMENTAUX

1. BOITIERS ISOTHERMES

La figure A.1 représente les boîtiers isothermes qui ont été utilisés pour réaliser les essais de sorption d'eau, ainsi que les essais d'imbibition A. Ils sont construits en P.V.C.. Une circulation d'air en circuit fermé est assurée par deux ventilateurs.

Une sonde de température constituée d'une thermistance au platine est placée dans le boîtier. D'autre part, une résistance chauffante est disposée derrière les ventilateurs. Ces deux éléments sont connectés à un ensemble électronique qui permet, d'une part, de déterminer la température de la sonde, d'autre part, d'alimenter les résistances chauffantes. Le courant d'alimentation est formé, à partir du secteur, d'un nombre de périodes proportionnel au déficit entre la température indiquée par la sonde et la température de consigne affichée.

Les qualités de ces boîtiers ont fait l'objet d'une étude soignée. La régulation électronique permet d'obtenir, en un point du boîtier, et en régime stabilisé, une température constante à moins de 0,5°C près.

L'uniformité spatiale de la température a été contrôlée en plaçant plusieurs sondes thermiques à l'intérieur d'un boîtier. Après plusieurs essais, on a mis au point une forme de parois internes qui permet de limiter à 1°C environ l'écart de température maximum entre deux points du boîtier, dans sa partie centrale utile.

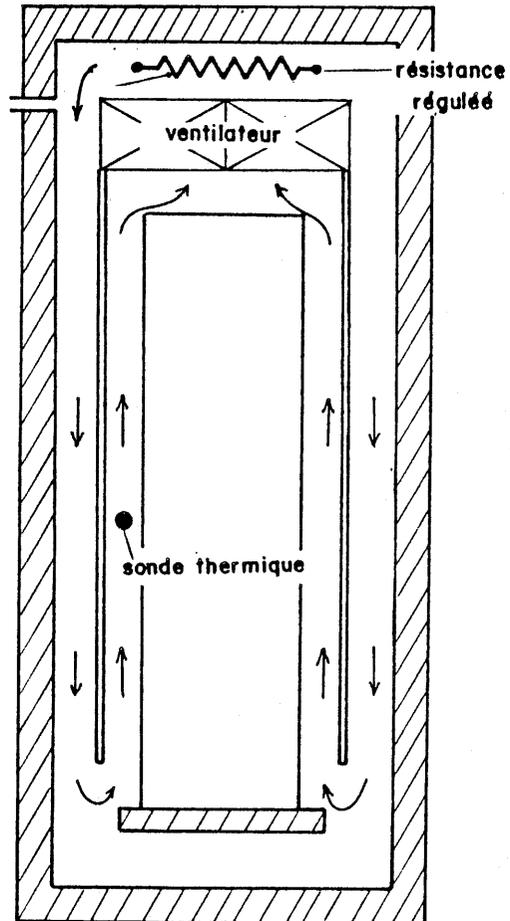
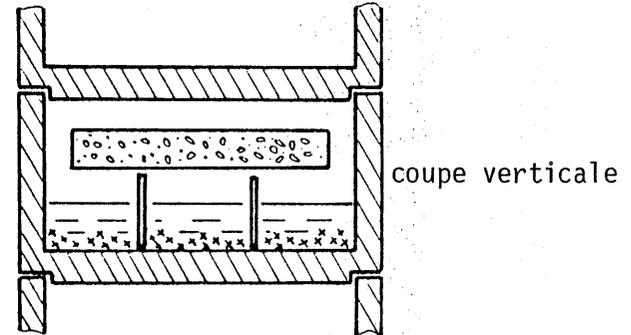
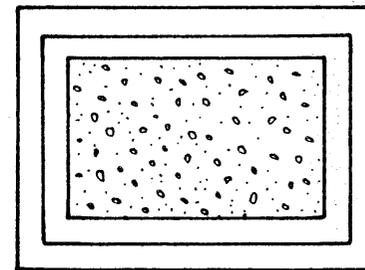


Figure A.1 : BOITIERS ISOTHERMES POUR LES
ESSAIS A D'IMBIBITION



coupe verticale



vue de dessus

Figure A.2 : RECIPIENTS A HUMIDITE CONTROLEE.
Solution saline, échantillon

2. RECIPIENTS A HUMIDITE CONTROLEE

Chaque échantillon de mortier est placé dans un récipient en présence d'une solution saline, comme l'indique la figure A.2. La dimension de ces récipients est volontairement réduite, de façon à minimiser la distance séparant les faces de l'échantillon et la surface libre du liquide. En effet, cet espace est, durant l'humidification de l'échantillon, le siège d'une diffusion de vapeur et il convient d'y réduire au maximum les écarts d'humidité relative.

Une dizaine de ces récipients peuvent être emboîtés les uns sur les autres, l'étanchéité de chacun étant assurée au moyen de graisse aux silicones. La colonne ainsi formée est placée dans le boîtier isotherme décrit ci-dessus.

3. SOLUTIONS SALINES

Neuf solutions saturées ont été employées, pour lesquelles nous indiquons ci-dessous, les valeurs de l'humidité relative et du potentiel qu'elles imposent à l'atmosphère en contact, d'après la norme NF x 15014, aux températures retenues pour les essais :

	$T = 20^{\circ}\text{C}$		$T = 35^{\circ}\text{C}$		$T = 45^{\circ}\text{C}$		$T = 55^{\circ}\text{C}$	
	h	$-\phi(\text{bar})$	h	$-\phi$	h	$-\phi$	h	$-\phi$
LiCl	0,12	3000	0,12	3030	0,11	3240	0,105	3430
KCH_3CO_2	0,22	2050	0,21	2240	0,19	2440		
MgCl_2	0,33	1050	0,325	1610	0,315	1700	0,305	1810
K_2CO_3	0,44	1110	0,43	1210	0,405	1330	0,375	1490
MgNO_3	0,55	810	0,50	993	0,475	1090	0,445	1230
NaNO_2	0,66	562	0,62	685	0,605	739	0,59	802
NaCl	0,76	372	0,75	412	0,755	413	0,76	417
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,81	285			0,79	346	0,79	358
K_2SO_4	0,96	55	0,96	58	0,96	60	0,96	62

Dans la gamme des faibles valeurs absolues du potentiel, des solutions non saturées de chlorure de sodium ont été employées. LANG [141] indique les valeurs du potentiel correspondant:

(* valeurs extrapolées)

Molarité	T= 20°C		T= 35°C		* T= 45°C		* T= 55°C	
	$-\phi(\text{bar})$	h	$-\phi$	h	$-\phi$	h	$-\phi$	h
2M	96	0,932	102	0,931	105	0,931	108	0,931
1,7M	80	0,943	85	0,942	88	0,942	91	0,942
1,3M	60	0,957	63	0,957	66	0,957	68	0,956
1M	45	0,967	48	0,967	50	0,967	52	0,966
0,5M	22,5	0,983	24	0,983	25	0,983	25	0,984
0,2M	9,0	0,993	9,5	0,993	10	0,993	10	0,993

Les résultats obtenus au moyen de ces solutions sont sans doute entachés d'une erreur importante pour deux raisons. D'une part, compte tenu de la faible quantité de solution présente dans le récipient, il est possible que sa concentration varie légèrement au cours de l'expérience, en raison de l'eau absorbée par l'échantillon et d'un éventuel défaut d'étanchéité. Le niveau de la solution a été vérifié et éventuellement réajusté à l'occasion des pesées intermédiaires, mais il ne s'agit là que d'un contrôle approximatif. En second lieu, la valeur élevée de l'humidité relative rend l'atmosphère très sensible aux variations de température. Une différence de température de 0,1°C entraîne en effet une variation relative de la masse volumique de la vapeur saturante ρ_{Vs} de 0,005. La loi de FICK indique qu'à l'équilibre, c'est la masse volumique ρ_v de la vapeur qui est uniforme. Une différence de température de 0,1 °C entre la solution et l'échantillon se traduit donc par une erreur de 0,005 sur l'humidité relative, ce qui n'est pas toujours négligeable. C'est sans doute ainsi qu'il faut expliquer la grande dispersion des points expérimentaux aux faibles valeurs du potentiel.

A N N E X E I I I

LA THEORIE POLAIRE APPLIQUEE A L'ADSORPTION D'EAU SUR MORTIER

1. POLARISABILITE INTERNE ET EXTERNE

Placée dans un champ électrique \vec{E} , une molécule se polarise, d'une part en raison de l'action du champ sur le nuage électronique :

$$\vec{\mu}_{int} = \beta_{int} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

et d'autre part, si elle possède comme l'eau, un moment dipolaire naturel μ_0 , sous l'effet de l'orientation moyenne de la molécule. La formule donnée au chapitre I (2.3) pour expliciter cette polarisation n'est qu'un cas particulier, applicable aux faibles valeurs du champ électrique, d'une formule plus générale [2] :

$$\mu_{ext} = \mu_0 \cdot \left[\coth\left(\frac{\mu_0 E}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 E} \right] \quad (2)$$

Le développement limité au premier ordre conduit à la formule linéaire :

$$\vec{\mu}_{ext} = \frac{\mu_0^2}{3k_B T} \cdot \vec{E} \quad (3)$$

D'où l'on déduit la polarisation totale :

$$\vec{\mu}_t = \left(\beta_{int} + \frac{\mu_0^2}{3k_B T} \right) \cdot \vec{E} = \beta_t \cdot \vec{E} \quad (4)$$

où β_t est la polarisabilité totale.

Cependant, la polarisation est représentée, pour toute valeur du champ \vec{E} , par la figure A.3.

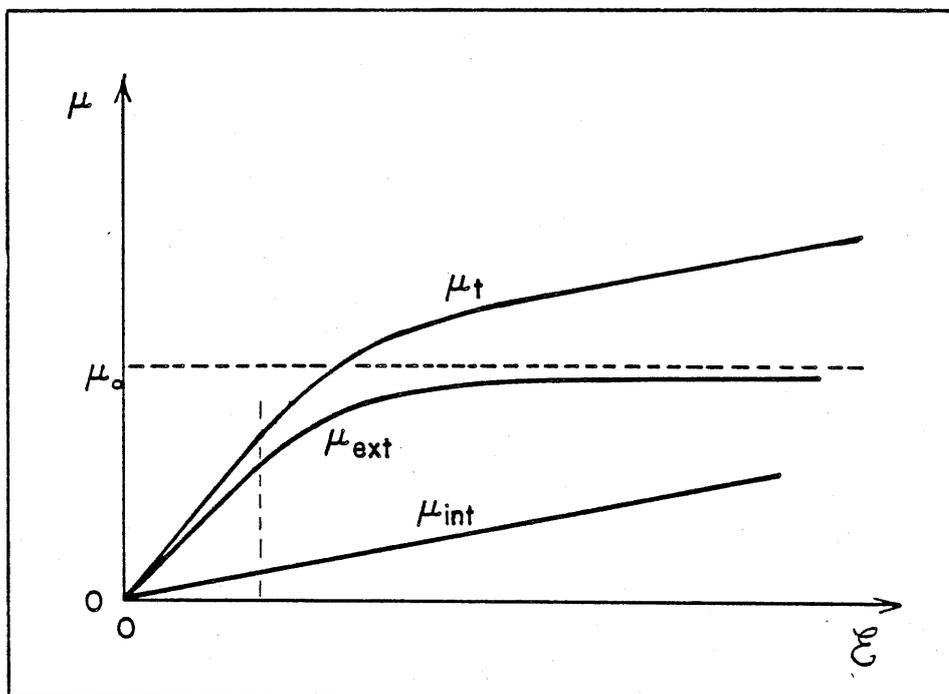


Figure A.3 : EVOLUTION SCHEMATIQUE DES MOMENTS DIPOLAIRES D'UNE MOLECULE EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE.

BRADLEY développe sa théorie polaire de l'adsorption en se plaçant dans l'hypothèse où μ_t est proportionnel au champ \mathcal{E} , selon (4).

2. POLARISATION DES COUCHES SUCCESSIVES

Chaque couche, de rang i , sauf la première ($i = 1$) et la dernière ($i = n$), subit un champ électrique \mathcal{E}_i , créé par les deux couches immédiatement voisines, $i-1$ et $i+1$. BRADLEY calcule ce champ à l'aide du côté a_1 de la maille du pavage où sont disposées les molécules, et de la distance a_2 qui sépare deux

cbuches (fig. A.4) et propose une formule que nous n'avons pas jugé bon de retenir, dans la mesure où elle fait appel à une disposition géométrique

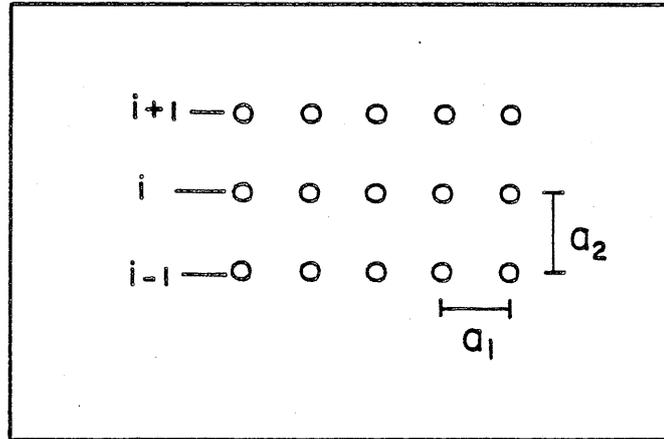


Figure A.4 : LA COUCHE i ET SES VOISINES

peu vraisemblable des molécules. Retenons seulement que le champ électrique \mathcal{E}_i est de la forme :

$$\mathcal{E}_i = \frac{k_1}{a_i^3} \cdot \mu_{i-1} + \frac{k_1}{a_i^3} \cdot \mu_{i+1}$$

k_1 étant un coefficient numérique dépendant du rapport (a_2/a_1) . On en déduit :

$$\mu_i = \frac{k_1}{a_i^3} \cdot \beta_t (\mu_{i-1} + \mu_{i+1})$$

$$\mu_i = k \cdot (\mu_{i-1} + \mu_{i+1}) \quad (5)$$

où k est sans dimension. Le cas de la première couche peut être traité en considérant la surface adsorbante, génératrice d'un champ électrique, comme une couche fictive formée de dipôles μ_s :

$$\mu_1 = k (\mu_s + \mu_2) \quad (6)$$

En ce qui concerne la n ème et dernière couche :

$$\mu_n = k \cdot \mu_{n-1} \quad (7)$$

Corrigeant une solution erronée de BRADLEY, BRUNAUER et AL. [6] recherchent une formule permettant de calculer μ_i , pour $i \neq n$, sous la forme :

$$\mu_i = \mu_s \cdot l^i \quad (8)$$

D'après (5), l est lié à k par :

$$l = k (1 + l^2) \quad (9)$$

Les dipôles de la dernière couche valent :

$$\mu_n = k \cdot \mu_{n-1} = k \cdot \mu_s \cdot l^{n-1} = \mu_s \cdot \frac{l^n}{1+l^2} \quad (10)$$

L'énergie d'un dipôle de la couche i est :

$$\frac{1}{2} \cdot \epsilon_i \mu_i = \frac{1}{2} \frac{\mu_i^2}{\beta_t} \quad (11)$$

De même pour la couche n :

$$\frac{1}{2} \frac{\mu_n^2}{\beta_t} \quad (12)$$

L'énergie d'un empilement de n couches comportant chacune une mole adsorbée est, \mathcal{A} étant le nombre d'AVOGADRO :

$$E_n = \mathcal{A} \cdot \left(\sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{\mu_i^2}{2\beta_t} + \frac{\mu_n^2}{2\beta_t} \right)$$

Ou, compte tenu de (8) et (10) :

$$E_n = \mathcal{A} \cdot \left(\sum_{i=1}^{i=n-1} l^{2i} + \frac{l^{2n}}{(1+l^2)^2} \right) \cdot \frac{\mu_s^2}{2\beta_t} \quad (13)$$

L'énergie nécessaire pour arracher la dernière couche est, en négligeant les interactions latérales et sans tenir compte des forces intermoléculaires autres qu'électriques qui représentent la chaleur de vaporisation:

$$E_n - E_{n-1} = \mathcal{A} \cdot \left[l^{2(n-1)} + \frac{l^{2n} - l^{2(n-1)}}{(1+l^2)^2} \right] \cdot \frac{\mu_s^2}{2\beta_t} \quad (14)$$

Qu'on peut mettre sous la forme :

$$E_n - E_{n-1} = E_o \cdot l^{2n} \quad (15)$$

où E_o est une énergie molaire indépendante de n . Assimilant l'énergie nécessaire pour arracher cette couche à l'enthalpie libre molaire de la couche adsorbée, on peut ainsi exprimer le potentiel matriciel de l'eau :

$$\phi_L = \phi_o \cdot l^{2n} \quad (16)$$

qui est bien la forme présentée au chapitre I, (formule I.23).

Précisons la valeur de ϕ_o en fonction du dipôle fictif μ_s représentatif du champ régnant à la surface du solide adsorbant. L'énergie molaire E_o est, d'après (14)

$$E_o = \mathcal{A} \cdot \frac{\mu_s^2}{2\beta_t} \cdot \frac{1}{l^2} \left[1 + \frac{l^2 - 1}{(1+l^2)^2} \right]$$

Admettons ici que, des deux termes de la polarisabilité totale β_t (formule (4)), le second est prépondérant, comme on le montre dans la table numérique (annexe I) :

$$E_o = \mathcal{A} \cdot \frac{3}{2} k_B T \cdot \left(\frac{\mu_s}{\mu_o} \right)^2 \cdot \frac{1}{l^2} \left[1 + \frac{l^2 - 1}{(1+l^2)^2} \right]$$

Avec $\mathcal{A} k_B = R$, et la relation liant l'énergie molaire au potentiel matriciel (chap. I, 1.1) :

$$\phi_L = \rho_L g_L = \rho_L \frac{E_{(molaire)}}{M}$$

on peut écrire :

$$\phi_o = \rho_L \frac{E_o}{M} = \frac{3}{2} \frac{\rho_L R T}{M} \cdot \left(\frac{\mu_s}{\mu_o} \right)^2 \cdot \frac{1}{l^2} \left[1 + \frac{l^2 - 1}{(1+l^2)^2} \right] \quad (17)$$

3. APPLICATION A L'ADSORPTION D'EAU SUR MORTIER

La formule (16) peut s'écrire :

$$\log_{10} |\phi_L| = \log_{10} |\phi_0| + 2 \frac{\theta}{\theta_m} \cdot \log_{10} l$$

A partir des valeurs $s(T)$ et $q(T)$ résultant de l'expérience, (chap. II, 4.2), il est donc possible d'accéder aux valeurs de ϕ_0 et l :

$$q(T) = \log_{10} |\phi_0|$$

$$s(T) = - \frac{2}{\theta_m} \log_{10} l$$

Le potentiel ϕ_0 peut ainsi être évalué à 4000 bar, indépendamment de la température, et, si l'on maintient la valeur $\theta_m = 0,0048 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, on peut calculer pour chaque température d'essai la valeur de $l(T)$, puis celle du coefficient $k(T)$. Voici les valeurs obtenues :

T	20°C	35°C	45°C	55°C
l	0,805	0,878	0,870	0,856
k	0,496	0,496	0,495	0,494

Deux points sont à remarquer. Premièrement, la théorie polaire, telle que nous l'avons développée, n'est admissible qu'avec un coefficient k inférieur à 0,5, comme il résulte des formules (5) et (9). Il y a donc lieu de douter de la validité des calculs présentés pour une influence très forte d'une couche sur l'autre exprimée par un coefficient k de 0,495. Deuxièmement, si l'on admet que la polarisabilité externe est dominante dans le cas de l'eau, le coefficient k devrait varier, comme l'indique la formule (5), comme l'inverse de la température. Soit, entre 20°C et 55°C, de 10 % environ en valeur relative. Les valeurs de k calculées à partir de l'expérience contredisent cette prévision.

On peut voir dans une défaillance de la linéarité de la polarisation externe la source de ces divergences. Si, en effet, nous calculons, d'après (17), la valeur du dipole équivalent représentant la paroi solide, nous obtenons, avec les valeurs de ϑ_0 et l qui résultent de l'expérience :

$$\frac{\mu_s}{\mu_0} \approx 1,4$$

et, pour valeur des dipôles dans la première couche :

$$\mu_1 = l \mu_s = 1,2 \cdot \mu_0$$

Nous obtenons donc une polarisation des premières couches du même ordre de grandeur que le dipôle naturel de la molécule. Ceci indique (fig. A.3) que l'on est en dehors du domaine où l'hypothèse de linéarité de la polarisation qui fonde l'ensemble des calculs, est acceptable. Dans ce domaine, les développements précédents cessent d'être valables, ainsi que la forme (16) de l'isotherme d'adsorption.

On peut cependant concevoir que, dans ces conditions où la polarisation d'orientation approche de la saturation, le mécanisme de polarisation de proche en proche soit cependant préservé mais avec un rôle beaucoup moins grand de la polarisation d'orientation. Ainsi s'expliquerait que la température a sur la valeur du coefficient k une influence moins grande de prévu par la théorie.

A N N E X E I V

L'INVASION CAPILLAIRE D'UN TUBE DE RAYON VARIABLE

1. THEORIE

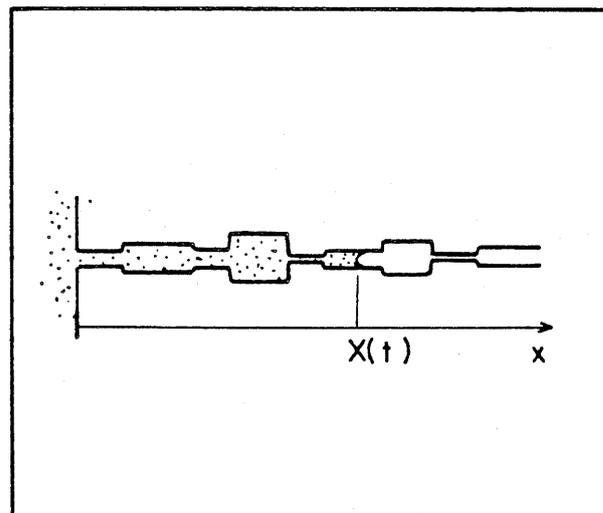


Figure A.5 : INVASION CAPILLAIRE D'UN TUBE DE RAYON VARIABLE

Précisons ici le calcul ébauché au chapitre III, (2.4). Rappelons que nous négligeons l'inertie du liquide, ce qui justifie l'emploi de la loi de POISEUILLE. Nous étudions la progression, définie par $X(t)$ du ménisque capillaire dans un tube dont le rayon $r(x)$ est variable, où l'on maintient une pression nulle à l'abscisse $x = 0$. La vitesse moyenne de l'écoulement au niveau du ménisque est :

$$u_m(x) = \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

En tout autre point x de la colonne liquide, cette vitesse est :

$$u_m(x) = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{r^2(x)}{r^2(x)} \quad (2)$$

La loi de POISEUILLE s'écrit, à l'abscisse x :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - 8\mu \cdot \frac{u_m(x)}{r^2(x)} = - 8\mu \cdot \frac{r^2(x)}{r^4(x)} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

La pression au niveau du ménisque se calcule par intégration de $x = 0$ à $x = X$ à un instant donné :

$$P_L(X) = - 8\mu \cdot r^2(X) \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \int_{x=0}^{x=X} \frac{dx}{r^4(x)} \quad (4)$$

Dès que X est suffisamment grand, on trouve entre 0 et X un échantillonnage représentatif de tous les rayons dont le tube est composé, et l'intégrale figurant dans (4) est proportionnelle à X :

$$\int_{x=0}^{x=X} \frac{dx}{r^4(x)} = I_{-4} \cdot X \quad (5)$$

La grandeur I_{-4} étant définie par :

$$I_{-4} = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{dx}{r^4(x)} \quad (6)$$

et représentant la moyenne de la puissance -4 des rayons de pores, pondérée par leur longueur. L'équation (4) s'écrit alors :

$$P_L(X) = - 8\mu I_{-4} \cdot r^2(X) \cdot X \frac{dx}{dt} \quad (7)$$

Appliquons maintenant la loi de LAPLACE au niveau du ménisque :

$$P_L(X) = - \frac{2\sigma}{r(X)} \quad (8)$$

D'où l'on déduit, avec (7), l'équation différentielle à laquelle obéit $X(t)$:

$$r^3(x) \cdot X \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{\sigma}{4\mu} \cdot \frac{1}{I_{-4}} \cdot \frac{1}{X}$$

$$r^3(x) dX = \frac{\sigma}{4\mu} \cdot \frac{1}{I_{-4}} \cdot \frac{1}{X} dt \quad (9)$$

Intégrons pendant un intervalle de temps Δt suffisant pour que le ménisque progresse d'une distance ΔX contenant un échantillonnage représentatif des rayons $r(x)$, mais assez petit pour qu'on puisse considérer X comme constant :

$$\int_x^{x+\Delta X} r^3(x) dx = \frac{\sigma}{4\mu} \cdot \frac{1}{I_{-4}} \cdot \frac{1}{X} \cdot \Delta t \quad (10)$$

L'intégrale figurant au premier membre est proportionnelle à la distance ΔX . On peut l'exprimer en définissant la moyenne des cubes des rayons pondérée par la longueur :

$$I_3 = \frac{1}{l} \int_0^l r^3(x) dx \quad (11)$$

(10) s'écrit alors :

$$I_3 \cdot \Delta X = \frac{\sigma}{4\mu} \cdot \frac{1}{I_{-4}} \cdot \frac{1}{X} \cdot \Delta t$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\sigma}{4\mu} \cdot \frac{1}{I_3 I_{-4}} \cdot \frac{1}{X} \quad (12)$$

Remarquons que $I_3 I_{-4}$ a la dimension de l'inverse d'un rayon. Appelons rayon caractéristique r_c :

$$r_c = \frac{1}{I_3 I_{-4}} = \frac{l^2}{\int_0^l r^3(x) dx \cdot \int_0^l \frac{dx}{r^4(x)}} \quad (13)$$

où l est une longueur quelconque, suffisante pour contenir un échantillonnage représentatif des rayons. Dans ces conditions, l'équation (12) s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\sigma}{4\mu} \cdot \frac{r_c}{X} \quad (14)$$

équation identique à celle qui gouverne la progression dans un tube de rayon r_c :

$$X = \sqrt{\frac{\sigma r_c}{2\mu} \cdot t} \quad (15)$$

2. APPLICATION A L'IMBIBITION DU MORTIER

Le rayon caractéristique r_c peut être calculé au moyen de (13), si l'on connaît la répartition des volumes poreux participant aux chemins d'invasion capillaire. Avec la terminologie définie au chapitre IV (3.3 et 4.3), on peut écrire :

$$\Delta l_r = \frac{\Delta \eta_r}{N \pi r^2}$$

et (13) devient alors :

$$r_c = \frac{\left(\sum \frac{\Delta \eta_r}{r^2}\right)^2}{\left(\sum r \Delta \eta_r\right) \cdot \left(\sum \frac{\Delta \eta_r}{r^6}\right)} \quad (16)$$

r_c est généralement bien inférieur au rayon minimum du chemin. Ainsi, le calcul de r_c à partir de la répartition porosimétrique complète du mortier conduit à $r_c \simeq 10^{-2} \text{Å}$. Une telle valeur permet de calculer, d'après (15) la longueur X envahie au bout d'une heure, soit environ $4 \cdot 10^{-2} \text{cm}$. Cet ordre de grandeur exclut qu'on puisse expliquer l'imbibition par un processus d'invasion capillaire dans des chemins composés de tous les rayons de pores en proportion représentative.

Le schéma peut cependant être repris en supposant que l'eau emprunte dans le milieu des chemins pouvant avoir diverses valeurs du rayon caractéristique. Ainsi par exemple examinons sur les profils-type (fig. IV.5, chap. IV), la progression de la partie raide du profil, qui se situe en moyenne pour une valeur de la variable de BOLTZMANN :

$$u = \frac{X}{\sqrt{t}} = 0,8 \text{ cm/heure}^{1/2}$$

Par comparaison avec (15), on peut écrire :

$$u = \sqrt{\frac{\sigma r_c}{2\mu}}$$

La valeur de r_c qu'on peut tirer de cette formule est de l'ordre de 5 \AA . Une telle valeur peut résulter du calcul de r_c au moyen de (16) en supposant que le chemin d'invasion capillaire se compose d'une sélection des pores du matériau non représentative de la totalité.

On voit ainsi apparaître une explication alternative de l'imbibition.

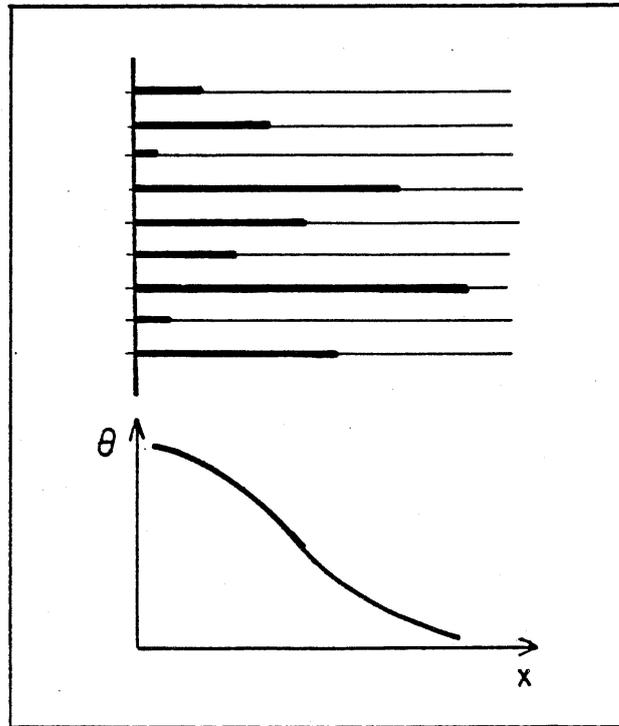


Figure A.6 : INVASION CAPILLAIRE DE CHEMINS DE RAYONS CARACTERISTIQUES DIFFERENTS ET PROFIL DE TENEUR EN EAU ENGENDRE.

L'eau progresse dans le milieu à travers différents chemins en parallèle, ayant chacun son rayon caractéristique. (fig. A.6). Le profil de teneur en eau, à un instant donné, résulte d'un avancement de la colonne liquide différent dans chacun des chemins. Un tel processus permettrait d'expliquer que

l'évolution de la teneur en eau est de la forme $\theta = f(x/\sqrt{t})$.

Ce type d'explication du processus d'imbibition est radicalement différent de celui que nous avons avancé au chapitre IV. En effet, il ne fait pas appel au transfert de la vapeur. Dans ce schéma, la loi l'évolution de la teneur en eau est essentiellement gouvernée par le rapport σ/μ , qui détermine notamment l'effet de la température. D'après (15), une augmentation du rapport σ/μ devrait se traduire sur le profil-type par une affinité selon l'axe des $u = x/\sqrt{t}$. Entre les températures d'essai 20°C et 55°C, le rapport σ/μ est multiplié par 1,8, et on devrait assister, (fig. A.7)

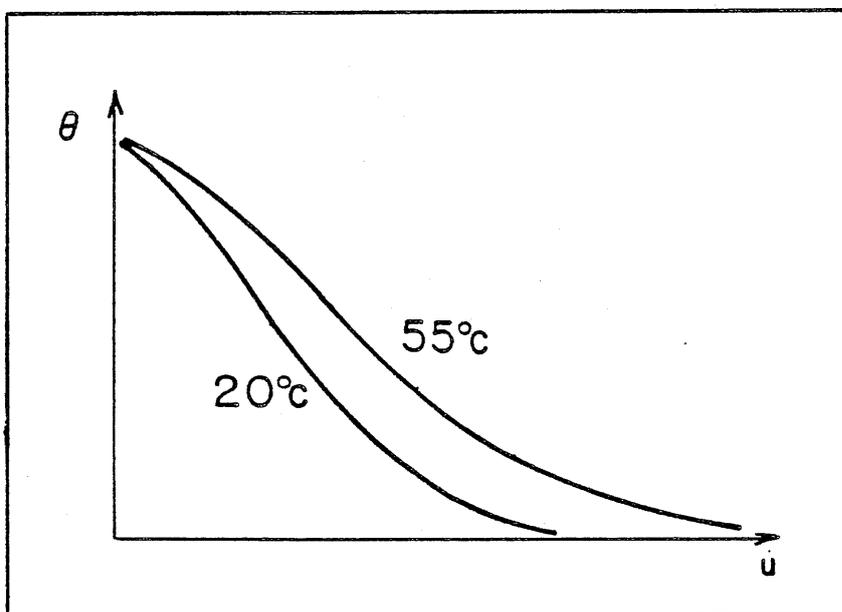


Figure A.7 : AFFINITE HYPOTHETIQUE ENTRE LES PROFILS-TYPE

entre ces deux températures à une transformation du profil-type par affinité de rapport 1,35. La déformation des profils-type observée expérimentalement

(fig. IV.5 du chapitre IV) ne correspond pas à cette transformation. Il est donc peu probable que l'invasion capillaire soit le seul processus en jeu lors de l'imbibition.

A N N E X E V

LA TRANSFORMATION DE BOLTZMAN

1. EXISTENCE DES SOLUTIONS

Soit l'équation de diffusion non linéaire :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (1)$$

où D_{θ} est fonction de la teneur en eau θ . Recherchons une solution $\theta(u)$ où :

$$u = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (2)$$

On peut écrire :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{x}{2t\sqrt{t}} \cdot \frac{d\theta}{du} = - \frac{u}{2t} \cdot \frac{d\theta}{du} \quad (3)$$

$$D_{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} = D_{\theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{d\theta}{du} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{d\theta}{du} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\theta} \frac{d\theta}{du} \right) \quad (5)$$

La quantité $D_{\theta} \cdot \frac{d\theta}{du}$ est fonction de la seule variable u :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{d}{du} \left(D_{\theta} \frac{d\theta}{du} \right) \quad (6)$$

Reportant les équations (3) et (6) dans (1) :

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{d}{du} \left(D_{\theta} \frac{d\theta}{du} \right) = - \frac{u}{2t} \cdot \frac{d\theta}{du}$$

$$\frac{d}{du} \left(D_{\theta} \frac{d\theta}{du} \right) = - \frac{u}{2} \cdot \frac{d\theta}{du} \quad (7)$$

L'équation (1) possède donc des solutions $\theta(x/\sqrt{t})$. La fonction $\theta(u)$ est solution de (7).

Ces solutions conviennent en particulier à des conditions aux limites et initiales du type suivant : (fig. A.8)

$$\begin{aligned} x = 0, u = 0 \quad \forall t, & \quad \theta(0) = \theta_0 \\ t = 0, u = \infty \quad \forall x, & \quad \theta(\infty) = \theta_i \\ x = \infty, u = \infty \quad \forall t, & \quad \theta(\infty) = \theta_i \end{aligned}$$

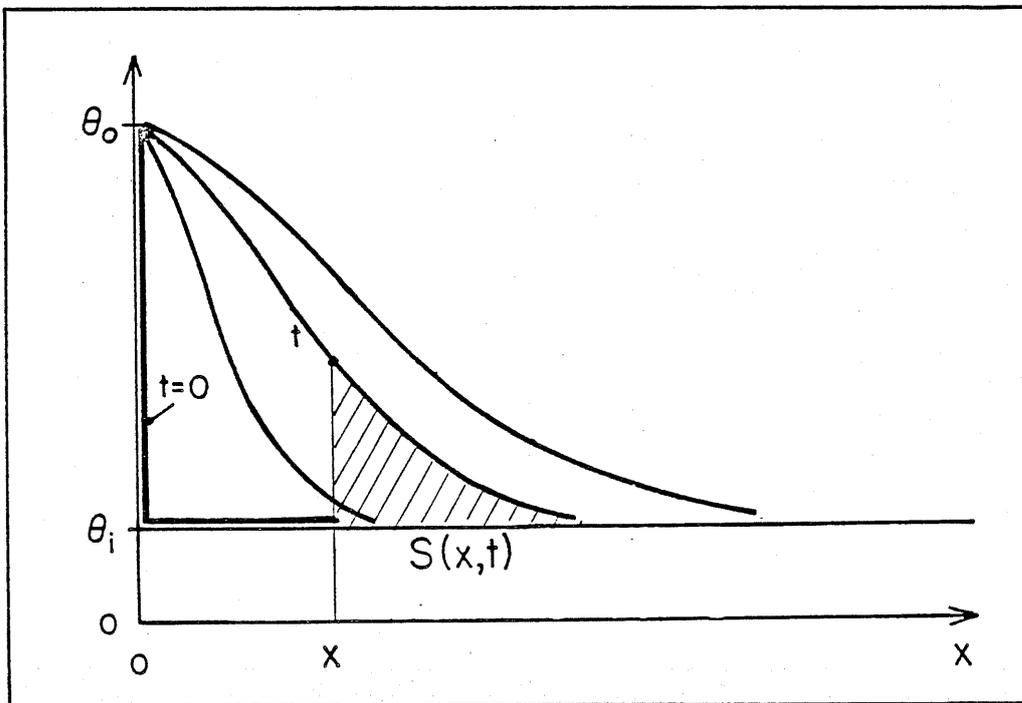


Figure A.8 : EVOLUTION DU PROFIL DE TENEUR EN EAU

2. CALCUL DE LA DIFFUSIVITE D_θ

Supposons que l'on connaisse (par l'expérience par exemple) la fonction $\theta(u)$. Calculons la fonction $D_\theta(\theta)$. La masse d'eau par unité de section, en excès par rapport à l'état initial au delà de l'abscisse x , à un instant donné est (fig. A.8) :

$$S(x, t) = \rho_L \cdot \int_{\xi=x}^{\xi=\infty} [\theta(\xi, t) - \theta_i] d\xi \quad (8)$$

Le flux à l'abscisse x est donc, si on suppose nul le flux à l'infini :

$$J(x, t) = \frac{\partial S}{\partial t} = \rho_L \int_{\xi=x}^{\xi=\infty} \frac{\partial \theta}{\partial t} d\xi \quad (9)$$

Compte tenu de (3) :

$$J(x, t) = -\rho_L \int_{\xi=x}^{\xi=\infty} \frac{u}{2t} \cdot \frac{d\theta}{du} \cdot d\xi \quad (10)$$

A t fixé, on a $d\xi = du \sqrt{t}$, donc :

$$J(x, t) = -\rho_L \int_x^\infty \frac{u}{2\sqrt{t}} \cdot \frac{d\theta}{du} \cdot du = \frac{\rho_L}{2\sqrt{t}} \int_{\xi=\infty}^{\xi=x} u d\theta$$

$$J(x, t) = \frac{\rho_L}{2\sqrt{t}} \cdot \int_{\gamma=\theta_i}^{\gamma=\theta} u d\gamma \quad (11)$$

Le coefficient de diffusion D_θ se calcule alors en écrivant l'équation du flux :

$$J = -\rho_L D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\rho_L}{2\sqrt{t}} \int_{\gamma=\theta_i}^{\gamma=\theta} u d\gamma \quad (12)$$

Compte tenu de (4) :

$$-D_\theta \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{d\theta}{du} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \cdot \int_{\gamma=\theta_i}^{\gamma=\theta} u d\gamma$$

d'où

$$D_\theta = -\frac{1}{2 \frac{d\theta}{du}} \cdot \int_{\gamma=\theta_i}^{\gamma=\theta} u d\gamma \quad (13)$$

Qui est bien la formule (IV.2) du chapitre IV.

A N N E X E V I

LA MESURE DE LA TENEUR EN EAU PAR GAMMAMETRIE

1. PRINCIPE

De nombreux travaux ont été consacrés à la théorie [142, 72] et à la mise en application pratique [72, 38, 132, 133, 144] de la méthode gammamétrique de mesure de la masse volumique des matériaux ou de leur teneur en eau. Nous ne retiendrons ici que quelques points essentiels.

Le principe (fig. A.9) consiste à mesurer

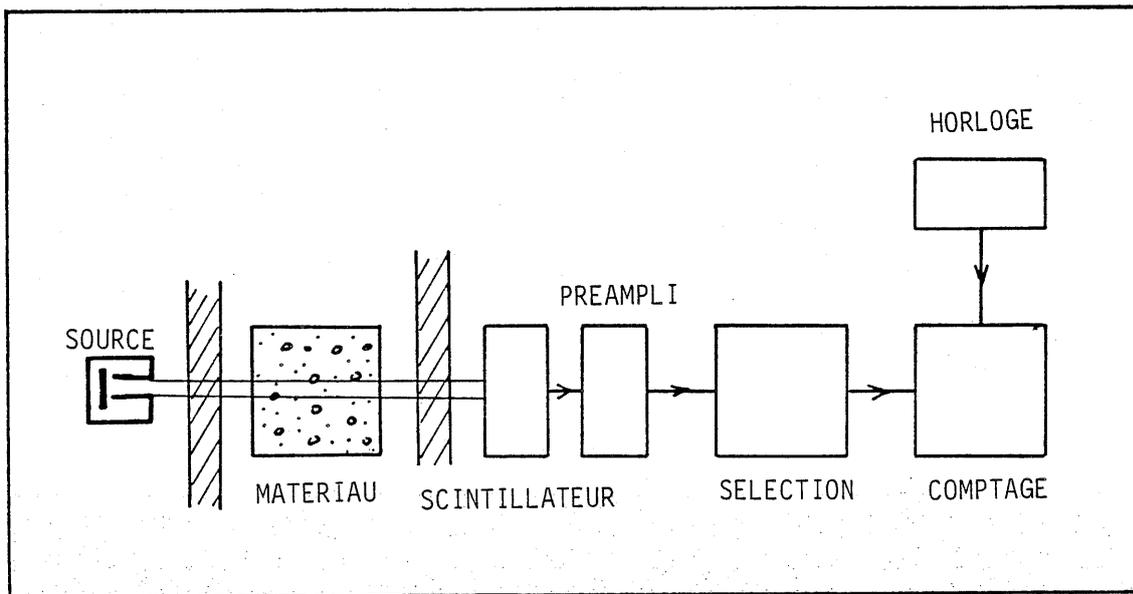


Figure A.9 : SCHEMA D'UNE CHAINE GAMMAMETRIQUE

l'atténuation de l'intensité d'un faisceau de rayons gamma ayant traversé le matériau, et éventuellement les parois du dispositif qui l'entoure. L'ensemble comporte :

- une source (Am 241 de 300 millicurie pour notre installation) munie d'un collimateur. L'intensité du faisceau peut être caractérisée par le nombre n_0 de photons émis par unité de temps dans une bande d'énergie correspondant au pic d'émission de la source.

- un scintillateur suivi d'un préampli permet d'émettre, pour chaque photon, une impulsion électrique d'énergie proportionnelle à celle du photon reçu.

- le discriminateur élimine les impulsions dont l'énergie est extérieure à la bande d'émission de la source, et retient seulement un nombre n de photons par unité de temps, qui sont ceux qui n'ont pas subi d'interaction avec la matière traversée.

- enfin, l'échelle de comptage permet de compter le nombre de photons reçus pendant une durée déterminée :

$$N = n \cdot t \quad (1)$$

Le faisceau parvenant au scintillateur a traversé une épaisseur l_0 de parois de masse totale $\rho_0 l_0$ par unité de section, une épaisseur l_s de matériau sec de masse $\rho_s l_s$ et une épaisseur équivalente $l_s \theta$ d'eau, de masse $\rho_L l_s \theta$. Chacun de ces éléments a un coefficient d'absorption du rayonnement : μ_0, μ_s, μ_L . La loi de BEER indique que l'atténuation du faisceau est, pour chacun des éléments, fonction exponentielle de la masse traversée. L'atténuation totale est, pour un milieu humide :

$$\frac{n_h}{n_0} = \exp(-\mu_0 \rho_0 l_0 - \mu_s \rho_s l_s - \mu_L \rho_L l_s \theta) \quad (2)$$

Si l'on cherche à mesurer la teneur en eau et son évolution au cours du temps, on établit d'abord expérimentalement l'intensité n_s du faisceau lorsque le matériau est sec :

$$\frac{n_s}{n_o} = \exp(-\mu_o \rho_o l_o - \mu_s \rho_s l_s) \quad (3)$$

La teneur en eau peut alors être calculée par :

$$\frac{n_s}{n_h} = \exp(\mu_L \rho_L l_s \theta)$$

$$\theta = \frac{1}{\mu_L \rho_L l_s} \text{Log} \frac{n_s}{n_h} \quad (4)$$

2. PRECISION

La formule (4) fait apparaître les sources d'erreurs possibles sur la teneur en eau. Une erreur sur les valeurs de μ_L ou l_s se traduit par une erreur systématique multiplicative sur θ . L'intensité n_s pour le matériau sec (ou dans l'état initial pris pour référence) peut en général être déterminée avec une bonne précision au moyen de mesures prolongées avant le début de l'expérience. Une erreur sur cette valeur se traduit sur la teneur en eau par une erreur systématique additive.

Lorsqu' on procède à des expériences au cours desquelles on mesure une teneur en eau fonction du temps, l'erreur essentielle provient de la détermination de l'intensité n_h . Celle-ci s'obtient en comptant un nombre N_h d'impulsions pendant une durée t_c . Les photons parviennent au scintillateur de façon aléatoire. L'écart-type des valeurs mesurées de N_h pendant la durée t_c obéit à une loi de POISSON:

$$\Delta N_h = \sqrt{N_h}$$

$$\frac{\Delta N_h}{N_h} = \frac{\Delta n_h}{n_h} = \frac{1}{\sqrt{N_h}}$$

Il en résulte une incertitude absolue sur θ :

$$\Delta \theta = \frac{1}{\mu_L \rho_L l_s} \cdot \frac{\Delta n_h}{n_h} = \frac{1}{\mu_L \rho_L l_s} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_h}} \quad (5)$$

qui varie comme l'inverse de la racine carrée du temps de comptage t_c . On ne peut augmenter indéfiniment la précision sur la teneur en eau sans atteindre des valeurs du temps de comptage incompatibles avec l'observation du phénomène

étudié. Un optimum doit donc être trouvé entre la recherche d'une bonne précision sur θ et la nécessité de suivre la cinétique du phénomène.

Les marges d'incertitude sur la teneur en eau qu'on a porté sur les figures IV.2, IV.3 et V.2 tiennent compte uniquement de l'erreur aléatoire sur N_h selon (5). Elles varient au cours de l'expérience, différents temps de comptage ayant été adoptés selon les phases de l'essai.

3. MESURES SPATIO-TEMPORELLES. BANC GAMMETRIQUE

Lorsqu'on désire suivre l'évolution de la teneur en eau en différents points d'un échantillon, il est nécessaire de déplacer l'ensemble source-détecteur, tous deux montés sur une même plateforme, et d'automatiser le cycle d'acquisition des comptages suivant la séquence suivante :

- déplacement - temps mort - comptage pendant une durée t_c - enregistrement des données Deux dispositifs ont été utilisés. Le premier, de modèle ancien, a été mis en oeuvre pour les essais d'imbibition A. Le second a été utilisé pour les essais d'imbibition B et pour les essais d'humidification par condensation.

Premier dispositif

Le déplacement du chariot portant source et détecteur est vertical, et se fait par système vis-écrou. Le nombre de tours de la vis est compté au moyen d'une cellule photoélectrique, permettant l'arrêt du déplacement au bout du nombre de tours choisi. Le cycle d'acquisition est commandé par une centrale de mesure conventionnelle. L'intervalle séparant deux points de mesure est fixé par le nombre de tours de vis sélectionné, de sorte que les points de mesure sont nécessairement équidistants. Les données : temps, abscisse de mesure, nombre d'impulsions comptées, sont enregistrées sur bande de papier perforée et sur listing.

Second dispositif

Le déplacement du chariot est horizontal. La vis est entraînée par un moteur pas à pas. La commande des opérations et de l'acquisition des mesures est réalisée par micro-ordinateur et programme FORTRAN, ce qui permet une plus grande souplesse d'utilisation. En particulier, les abscisses des points

de mesure peuvent être choisies librement et modifiées durant l'essai. Le temps de comptage est fixé par la centrale de comptage gammamétrique. Les données sont enregistrées sur disque souple et imprimante.

Notons enfin qu'en raison de l'hétérogénéité du matériau et des parois qui l'entourent, l'intensité de référence n_s est propre à chaque point de mesure. La loi exponentielle d'absorption du rayonnement (3) montre que la valeur de n_s est très sensible à toute variation de l'épaisseur ou de la densité des parois ou du matériau. Il est donc nécessaire d'assurer avec précision pour chaque mesure le positionnement du chariot aux abscisses préalablement choisies comme points de mesure et d'éviter pendant l'essai toute manipulation qui risquerait de déplacer les parois du dispositif ou l'échantillon. Le taux de comptage de référence n_s est déterminé avec précision pour chaque abscisse de mesure avant l'essai, en adoptant un temps de comptage élevé.

4. LE COEFFICIENT D'ABSORPTION DE L'EAU

Le coefficient d'absorption de l'eau μ_L peut être mesuré avec une excellente précision en interposant entre source et détecteur des récipients à parois parallèles, remplis d'eau, de différentes épaisseurs. La valeur de μ_L obtenue par ce procédé, pour une source d'Am 241, [38], est très proche de la valeur théorique (0,204 cm²/g). Cependant, dans des conditions expérimentales particulières et notamment lorsque l'épaisseur l_s du matériau ou l_0 des parois est importante [144], on observe une valeur différente pour l'eau présente dans le milieu poreux.

Nous avons donc procédé, pour chacun des deux dispositifs à une détermination expérimentale du coefficient μ_L , dans les conditions des essais.

En ce qui concerne le premier dispositif expérimental utilisé pour les essais A d'imbibition, le coefficient d'absorption a été obtenu par bilan de masse. Pour chaque essai réalisé, la prise de poids de l'éprouvette en fin d'essai est mesurée par pesée. D'autre part, la mesure gammamétrique donne, en fin d'essai l'atténuation sur toute la longueur de l'éprouvette L, permettant de calculer l'intégrale :

$$\int_0^L \text{Log} \frac{n_s}{n_h} dx = \mu_L \rho_L l_s \int_0^L \theta dx$$

La valeur de μ_L se déduit de ces deux données, pour chaque essai. Sur l'ensemble des essais réalisés, une valeur moyenne $\mu_L = 0,15 \text{ cm}^2/\text{g}$ permet d'accorder la mesure par pesée et la mesure gammamétrique.

Avec le second dispositif, une éprouvette de longueur 15 cm préalablement saturée par séjour prolongé dans l'eau a été placée, dans le boîtier, dans les conditions normales d'expérience. Des mesures gammamétriques ont été faites en 25 points. L'éprouvette a ensuite été séchée et replacée dans la même position, dans le boîtier, puis soumise à une nouvelle exploration gammamétrique, aux mêmes points de mesure. Le coefficient μ_L est ainsi mesuré par comparaison entre la teneur en eau moyenne à saturation, déterminée par pesée, et l'atténuation n_s/n_h mesurée par gammamétrie en chaque point de mesure. La valeur moyenne de μ_L ainsi obtenue est de $0,17 \text{ cm}^2/\text{g}$.

A N N E X E V I I

LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX : COMPLEMENTS

Les boîtiers isothermes utilisés pour la série A des essais d'imbibition ont été décrits en annexe II, et nous n'y revenons pas.

Pour les essais d'imbibition de la série B et les essais d'humidification par condensation, d'autres boîtiers ont été utilisés, comportant deux compartiments (fig. V.1). Le fonctionnement dans le cas d'une expérience d'imbibition ne pose pas de problème particulier, et a été décrit au chapitre IV. Dans le cas des essais de condensation, le fonctionnement du compartiment gauche, qui a pour but d'assurer le long d'une face de l'éprouvette, une circulation d'air d'humidité relative contrôlée est particulièrement important. Nous apportons ici quelques compléments à ce qui en a été dit au chapitre V.

1. LA VITESSE DE L'AIR DANS LE CANAL D'ALIMENTATION

La section de ce canal est rectangulaire, de côtés $l = 4$ cm et $a = 0,5$ cm. Une prise de pression statique est disposée sur l'une de ses parois. En vue de déterminer la vitesse de l'air qui y circule, un tube de PITOT a été placé suivant l'axe du canal. La mesure a été faite à la température de 30°C , pour divers régimes du ventilateur dans le compartiment gauche. La différence entre pression statique et dynamique a été mesurée au moyen d'un manomètre muni d'un viseur monté sur vis micrométrique permettant de mesurer la dénivellation au centième de millimètre. Pour les conditions qui ont régné au cours des essais, la vitesse ainsi mesurée est $V_a = 6\text{m/s}$. Compte tenu de la forme rectangulaire du canal, le nombre de REYNOLDS de l'écoulement est - si l'on admet que cette vitesse est représentative de la vitesse moyenne dans la section, en appelant R_H le rayon hydraulique et ν_a la viscosité cinématique de l'air ($\nu_a = 0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$) :

$$R_e = \frac{V_a \cdot 4 R_H}{\nu_a}$$

$$R_H \approx \frac{l \cdot a}{2l} = \frac{a}{2}$$

$$R_e = \frac{V_a \cdot 2a}{V_a} \approx 4400$$

On n'a pas effectué de mesures à d'autres températures, mais la viscosité et la masse volumique de l'air à la pression atmosphérique variant peu dans la gamme des températures d'essai, les ordres de grandeur de V_a et R_e doivent être peu modifiés.

Pour cette valeur du nombre de REYNOLDS, le coefficient adimensionnel de perte de charge est $\lambda = 0,04$, et l'épaisseur du film laminaire peut être estimée par :

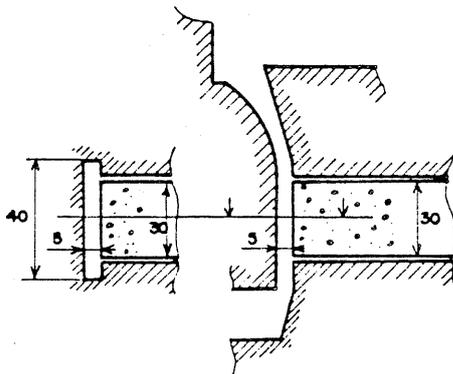
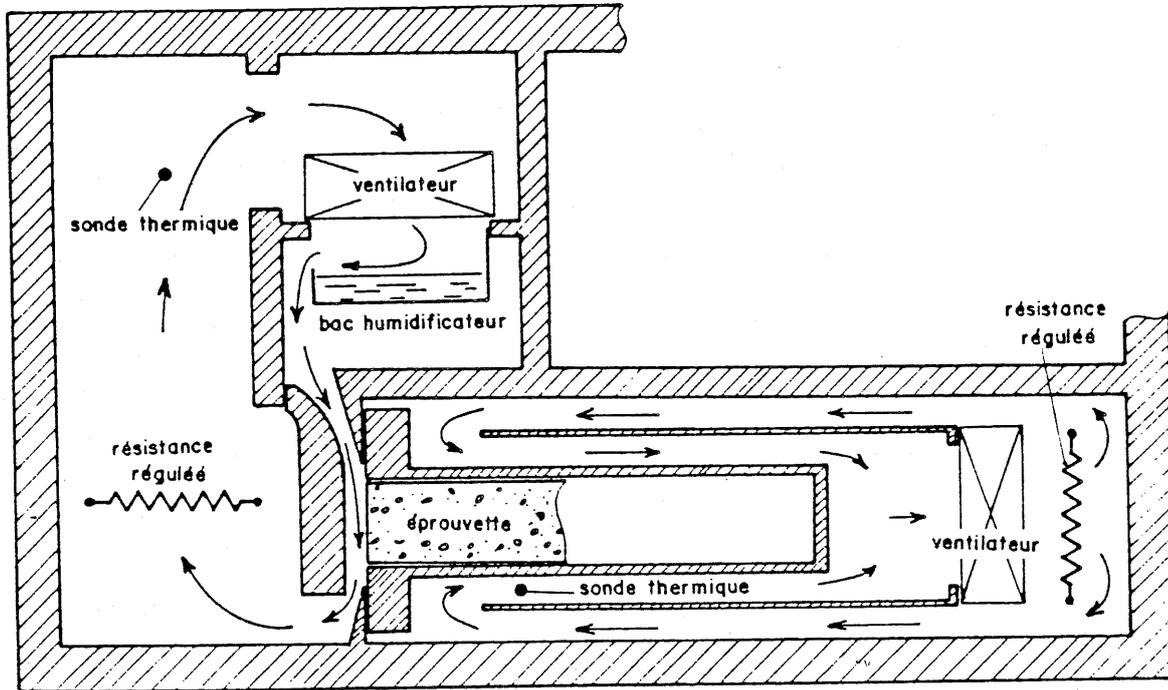
$$E_o \approx \frac{7V_a}{V_a} \sqrt{\frac{8}{\lambda}} \approx 0,025 \text{ cm}$$

Cette valeur ne doit cependant être retenue qu'à titre indicatif. La longueur du canal d'alimentation est en effet insuffisante pour qu'on puisse assurer que le régime hydrodynamique de l'écoulement d'air est parfaitement établi.

2. TEMPERATURE DANS LE BOITIER

Le contrôle de l'homogénéité de la température dans la partie gauche du boîtier et de l'égalité des températures entre les deux compartiments a fait l'objet de plusieurs mesures. Malheureusement, celles-ci n'ont été conduites qu'après les expériences d'humidification, de sorte que les défauts observés n'ont pu être corrigés, nous contraignant à évaluer, au paragraphe 2.2 du chapitre V, et en annexe IX, leur effets par le calcul.

Des sondes de température ont été disposées en différents points du boîtier et les températures ont été mesurées en régime stabilisé. Le long du porte-éprovette aucune différence mesurable de température n'est observée dans la plus grande partie. Toutefois, on a pu enregistrer, à 55°C, au contact du compartiment gauche, une température inférieure à la moyenne de 1,2°C.



CANAL D'ALIMENTATION DE L'EPROUVETTE

Figure V.1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LES ESSAIS D'HUMIDIFICATION PAR CONDENSATION.

Il n'en va pas de même dans le compartiment gauche où une chute de température a été observée entre la sonde au platine qui commande le régulateur et l'entrée du canal d'alimentation. Cette chute est d'environ $0,8^{\circ}\text{C}$ à 30°C et 4°C à 55°C et peut être attribuée au refroidissement de l'air au contact de la paroi supérieure du boîtier. Aucune différence mesurable de température n'est cependant notée entre le bac humidificateur et l'entrée du canal d'alimentation en air, de sorte que si l'air se sature effectivement d'humidité dans le bac, il parvient dans le même état dans le canal.

Les défauts d'homogénéité de la température dans le boîtier se traduisent donc par une température T_a de l'air circulant dans le canal pouvant être inférieure à la température T_b imposée à l'éprouvette dans le compartiment droit d'environ 1°C lors des essais à 30°C et 4°C lors des essais à 55°C .

3. EFFICACITE DE L'HUMIDIFICATEUR D'AIR

L'efficacité du bac humidificateur d'air a été étudiée en plaçant dans celui-ci différentes solutions salines saturées, destinées à imposer des humidités relatives comprises entre 0,20 et 1,0. Un psychromètre a été constitué en plaçant, à la sortie du canal d'alimentation deux sondes de température, l'une utilisée comme point sec, l'autre humidifiée au moyen d'un tampon de papier filtre. Une bonne corrélation a été observée entre l'humidité relative imposée par la solution et l'écart de température entre point sec et point humide, en régime établi. Ceci indique que le passage de l'air au contact de la solution lui permet effectivement d'acquiescer l'humidité relative correspondante.

Ces essais ont également permis d'estimer le temps nécessaire à la stabilisation de l'humidité relative, après la mise en fonctionnement du dispositif. Cette durée semble fonction de l'humidité relative désirée. Le temps de stabilisation observé est le plus souvent de l'ordre de 20mn, et atteint environ 45mn pour la saturation.

Un autre indice de l'état de l'air dans le compartiment gauche, dans les conditions des expériences où de l'eau pure est introduite dans le bac en vue d'obtenir la saturation est la condensation observée sur les parois du boîtier. Celle-ci se manifeste environ 30mn après l'introduction de l'eau. Durant toute l'expérience, la condensation est abondante, et l'eau ainsi

formée doit être éliminée. L'air est donc certainement saturé d'humidité dans les zones les plus froides du compartiment gauche. Comme nous l'avons vu, l'entrée du canal d'alimentation est semble-t-il, à température plus basse que le point où se trouve la sonde de température servant à la régulation et peut donc être considéré comme l'une des zones froides du système. Nous avons donc de bonnes raisons de penser que l'air circulant dans la partie centrale du canal d'alimentation a une humidité relative h_a très voisine de 1, dans un délai de l'ordre de 30 à 45mm après l'introduction de l'eau dans le bac humidificateur.

A N N E X E V I I I

DIFFUSION TURBULENTE DE CHALEUR VERS LA PAROI D'UN CANAL. EXTENSION AU TRANSFERT DE LA VAPEUR CONDITION A L'ORIGINE DE L'EPROUVETTE

1. MODELE DE PRANDTL

Le modèle de PRANDTL [145] permet de calculer le flux de chaleur vers la paroi d'un canal où circule un fluide en régime stationnaire turbulent. Le calcul repose, d'une part, sur la loi de diffusion de la chaleur dans le fluide (l'air dans notre cas), à l'échelle de la particule fluide :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{tha} \nabla^2 T \quad (1)$$

où la diffusivité thermique de l'air est :

$$D_{tha} = \frac{\lambda_a}{\rho_a c_a} \quad (2)$$

$\rho_a c_a$ étant la capacité calorifique volumique de l'air.

D'autre part, le calcul fait appel à la connaissance du profil de vitesse dans le canal, où la vitesse moyenne de l'air est V_a . Le profil de vitesse (fig. A.10) se compose d'un film laminaire, d'une zone d'évolution logarithmique de la vitesse, et d'un noyau central à vitesse pratiquement constante. Au profil de vitesse logarithmique est associée une loi de variation de la longueur de mélange qui permet de décrire les fluctuations d'origine turbulente de la vitesse et de la température, et de calculer ainsi les flux de chaleur qui résultent de la conduction et de la convection turbulente. La résistance au transfert de chaleur est la somme de celle qui est due à la conduction dans le film laminaire, et de la résistance d'origine convective dans la zone logarithmique. On établit ainsi que le flux de chaleur vers la paroi est :

$$Q_o = \rho_a C_a V_a (T_o - T_a) \frac{\lambda/4}{1 + 5 \sqrt{\lambda/4} (P_r - 1)} \quad (3)$$

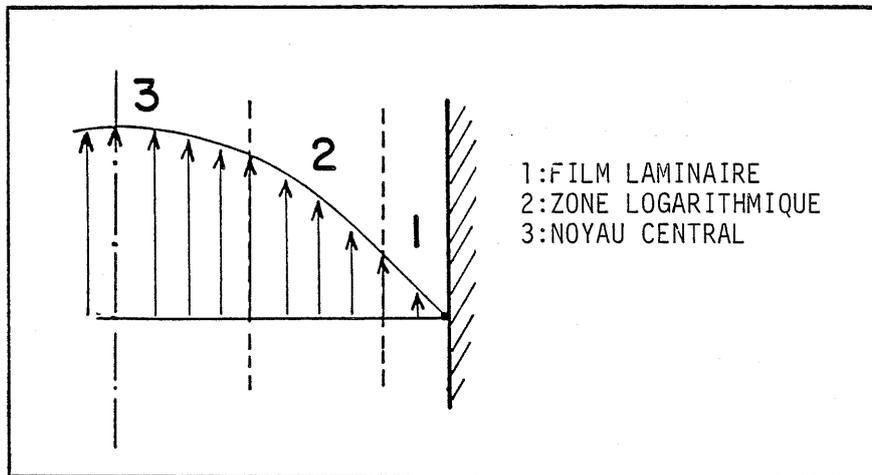


Figure A.10 : PROFIL DE VITESSE DANS UN DEMI-CANAL

Dans cette formule, V_a est la vitesse moyenne de l'écoulement, T_a la température moyenne du fluide, T_o la température de la paroi, λ le coefficient adimensionnel de perte de charge, P_r le nombre de PRANDTL, rapport de la viscosité cinématique ν_a du fluide à sa diffusivité thermique.

$$P_r = \frac{\nu_a}{D_{th a}} \quad (4)$$

La résistance au transfert thermique exprimée par la formule (3) peut être représentée au moyen d'une épaisseur d'air immobile équivalente E_{th} telle que :

$$Q_o = \frac{\lambda_a (T_a - T_o)}{E_{th}} \quad (5)$$

avec par conséquent, en tenant compte de (2)

$$E_{th} = \frac{D_{tha}}{V_a} \frac{1 + 5\sqrt{\lambda/4} (1 - P_r)}{\lambda/4} \quad (6)$$

Concernant le transfert de la vapeur dans l'air en mouvement au voisinage de l'éprouvette, il suffit de remarquer que ce processus obéit, à l'échelle de la particule fluide, à une loi de diffusion identique à (1) :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{j}_v = D_o \nabla^2 \rho_v \quad (7)$$

dans laquelle le rôle de la température est joué par la masse volumique de la vapeur. Le flux massique de vapeur vers l'éprouvette peut donc s'écrire :

$$J_o = \frac{D_o (\rho_{va} - \rho_{vo})}{E_{tv}} \quad (8)$$

L'épaisseur équivalente d'air immobile est ici :

$$E_{tv} = \frac{D_o}{V_a} \frac{1 + 5\sqrt{\lambda/4} (1 - \nu_a/D_o)}{\lambda/4} \quad (9)$$

2. ETUDE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons établi à l'annexe VII des estimations de V_a et λ . Les valeurs de D_o et D_{tha} sont très voisines, de sorte que les deux épaisseurs E_{th} et E_{tv} peuvent être estimées à :

$$E_{th} \simeq E_{tv} = E \simeq 0,036 \text{ cm.}$$

On a montré au chapitre V (2.3) comment la définition de cette épaisseur équivalente permet d'exprimer la condition de flux massique à l'origine de l'éprouvette et le gradient thermique qui règne sur la distance b , en tenant compte de la chaleur dégagée par la condensation, et d'une éventuelle différence de température $T_b - T_a$ entre l'éprouvette à la distance b et l'air circulant dans le canal. Rappelons les formules établies :

$$J_o = \frac{D_o \rho_{vs}}{E'} (h'_a - h_o) \quad (V.6)$$

$$E' = E \cdot \frac{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b) + \alpha \rho_{vs} D_o \mathcal{L} / \Lambda_\alpha}{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b)} \quad (V.7)$$

$$h'_\alpha = h_\alpha - \frac{(\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b) \cdot \alpha (T_b - T_\alpha)}{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b)} \quad (V.8)$$

Ces deux dernières font l'objet de la représentation graphique figure (V.13) et (V.14). D'autre part, la différence entre la température imposée à l'éprouvette à la distance b et la température qui s'établit à l'origine, T_0 est :

$$T_b - T_0 = \frac{T_b - T_\alpha - \frac{\mathcal{L} J_o E}{\Lambda_\alpha}}{1 + (\Lambda_m / \Lambda_\alpha) \cdot (E/b)} \quad (V.9)$$

Le gradient thermique qui règne sur la longueur d'éprouvette b peut se décomposer en deux termes. Le premier résulte de l'écart de température $T_b - T_\alpha$, sans doute positif dans le cadre de nos essais. Le second varie dans le temps, avec le flux J_o , et donne lieu à un gradient de température négatif. Compte tenu de V.6, on peut écrire :

$$\frac{T_b - T_0}{b} = p - q \cdot (h'_\alpha - h_0) \quad (10)$$

avec

$$p = \frac{T_b - T_\alpha}{b + E(\Lambda_m / \Lambda_\alpha)} \quad (11)$$

$$q = \frac{D_o \rho_{vs} \mathcal{L} / \Lambda_\alpha}{E(\Lambda_m / \Lambda_\alpha) + b (1 + \alpha D_o \rho_{vs} \mathcal{L} / \Lambda_\alpha)} \quad (12)$$

Nous allons donner des évaluations de E' , h'_α , p et q résultant de diverses hypothèses concernant les grandeurs qu'on ne peut mesurer, E et b . Les autres valeurs numériques nécessaires figurent dans la table (annexe I).

La valeur vraisemblable de E résulte du calcul qui précède soit 0,036 cm. Si l'on suppose que le régime hydrodynamique dans le canal d'alimentation est mal établi, on peut admettre une majoration de cette valeur, qui ne peut en aucun cas dépasser la demi-largeur du canal soit 0,25 cm.

La longueur b , à partir de laquelle la température de consigne du compartiment droit T_b est réellement imposée à l'éprouvette est difficile à évaluer. On a représenté fig. A.11 la partie de l'éprouvette voisine de l'origine, ainsi que le porte-éprouvette en plexiglas qui l'entoure. La forme hypothétique des lignes de flux thermique et des isothermes dans cette zone, représentée sur ce schéma suggère d'adopter pour ordre de grandeur de b , l'épaisseur de la partie épaisse du port-éprouvette soit $b = 1,5$ cm. Nous envisagerons par ailleurs les cas extrêmes $b = 0$, et $b = 7,5$ cm, longueur totale de l'éprouvette.

Voici les valeurs de E' , h'_a , p et q qui résultent de diverses combinaisons de E et b , en supposant que $h'_a = 1$, et que l'écart ($T_b - T_a$) est de 1°C à 30°C et de 4°C à 55°C .

E cm	b cm	E' cm		h'_a		p °C/cm		q °C/cm	
		30°C	55°C	30°C	55°C	30°C	55°C	30°C	55°C
0,036	1,5	0,1	0,3	0,975	0,90	0,3	1	9	11
0,036	0	0,036	0,036	0,95	0,80	0,7	3	56	200
0,036	7,5	0,15	0,5	0,992	0,97	0,1	0,5	2	2,5
0,25	1,5	0,45	1,2	0,96	0,84	0,09	0,4	5	8,5
0,25	0	0,25	0,25	0,95	0,80	0,1	0,4	8	30
0,25	7,5	0,6	2	0,97	0,88	0,06	0,2	1,7	2,2

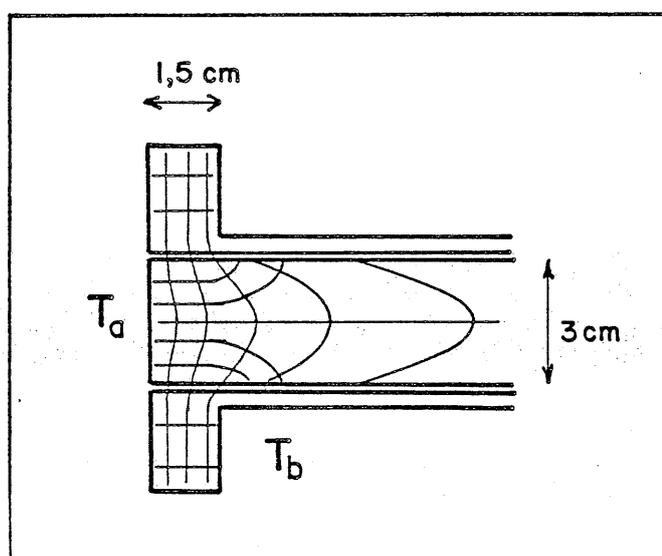


Figure A.11 : LIGNES DE FLUX ET ISOTHERMES HYPOTHETIQUES AU VOISINAGE DE L'ORIGINE DE L'ÉPROUVETTE

A N N E X E I X

L'INFLUENCE D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE SUR LE TRANSFERT D'EAU DANS LE MATERIAU

La chaleur dégagée par la condensation à l'origine de l'éprouvette et l'existence d'un éventuel écart entre la température assignée à l'éprouvette et celle de l'air qui l'alimente en humidité ont pour conséquence une température non uniforme sur une certaine longueur de l'éprouvette. Le gradient de température à l'origine a été mis sous la forme :

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_0 = p - q (h'_a - h_0) \quad (1)$$

où les deux constantes ont été évaluées dans différents cas concernant l'épaisseur E et la longueur b , à l'annexe VIII. Nous allons maintenant donner une estimation sommaire, et volontairement majorée, des effets que peut avoir ce gradient de température sur le transfert dans le matériau.

1. ANALYSE DU TRANSFERT EN PRESENCE D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE

Les gradients de température dans les matériaux poreux agissent selon deux mécanismes bien distincts sur la phase gazeuse et sur la phase capillaire.

Dans la phase gazeuse, le flux de masse d'origine thermique résulte de la Loi de FICK, que nous exprimerons à l'échelle des pores :

$$j_v = - D_r \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = - D_r \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} - D_r \rho_{vs} \alpha h \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2)$$

Le coefficient D_r peut s'identifier à D_0 si la dimension des pores est suffisante. α est le coefficient de variation de ρ_{vs} avec la température, de l'ordre de $0,05 \cdot ^\circ K^{-1}$.

Dans la phase capillaire, ce sont les variations de la tension superficielle avec la température qui déterminent le flux d'origine thermique.

PHILIP et DE VRIES [80] distinguent, en ce qui concerne les sols, le domaine des faibles teneurs en eau pour lequel la continuité de la phase capillaire n'est pas établie, et le domaine des teneurs en eau moyennes et élevées où apparaît une perméabilité due à la continuité de la phase liquide.

Dans le premier domaine, ils analysent le mécanisme d'intervention de chacune des deux phases dans le transfert global et proposent un schéma dans lequel la vapeur circule à la fois par diffusion moléculaire pure, et dans des circuits où l'on trouve en série des segments gazeux et des court-circuits constitués par les îlots d'eau capillaire. Ils en déduisent l'expression suivante du flux de masse lié au gradient de température:

$$J_v^{th} = -\rho_{vs} D_o \eta_o \mathcal{F}(\theta) h \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

$\mathcal{F}(\theta)$ est un coefficient majorateur qui résulte du fait que le gradient de température moyen dans la phase gazeuse est différent du gradient de température macroscopique. DE VRIES l'estime, pour les sols, au moyen de son modèle des ellipsoïdes appliqué à la conduction de la chaleur, à une valeur de l'ordre de 1,5 à 3.

Dans le domaine de teneur en eau où la phase capillaire est continue, au flux précédent s'ajoute le flux créé au sein du liquide par le gradient de température :

$$J_L^{th} = -K_L \beta \phi_L \frac{\partial T}{\partial x}$$

β étant le coefficient de variation relative de la tension superficielle :

$$\beta = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT}$$

qui est négatif, et en valeur absolue, 20 fois plus petit que α . Avec les notations que nous avons adoptées, ce flux peut s'écrire en faisant appel au coefficient D_{hL} :

$$J_L^{th} = -D_{hL} \cdot h \text{Log} h \cdot \beta \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4)$$

2. APPLICATION DU MORTIER

Le mécanisme de diffusion de la vapeur dans le domaine où la phase capillaire est discontinue invoqué par PHILIP et DE VRIES s'apparente dans son principe au modèle que nous avons mis en oeuvre au chapitre IV pour

représenter les transferts isothermes sous le nom de modèle des sphéroïdes. Cependant, le mortier se différencie des sols par le fait que, dans ceux-ci, DE VRIES limite le domaine où à lieu ce type de transfert aux très faibles teneurs en eau, tandis qu'en ce qui concerne le mortier nous avons été conduit à admettre qu'il s'étend entre le seuil de condensation capillaire $\theta_c = 0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ et une teneur en eau de l'ordre de 0,10 à 0,12 cm^3/cm^3 . On peut penser que, dans ces conditions, le rôle joué par les îlots capillaires dans le transfert de masse lié au gradient de température est plus important que ne le prévoit DE VRIES, au travers des valeurs qu'il attribue au coefficient majorateur $\mathcal{Y}(\theta)$. Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus par PERRIN [125] sur ce même mortier : il mesure en effet un coefficient de diffusion sous l'effet d'un gradient de température environ dix fois plus grand que ne le prévoit le modèle de PHILIP et DE VRIES.

Nous allons donc tenter d'adapter l'idée de base de ce modèle, en tenant compte des éléments propres au mortier que nous avons dégagés au chapitre IV. En premier lieu, nous avons affaire, dans ce matériau, à un domaine de teneur en eau non pris en compte par PHILIP et DE VRIES : celui des teneurs en eau inférieures au seuil de condensation capillaire estimé à $\theta_c = 0,036 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Dans ce domaine seule la diffusion mixte de la vapeur a lieu, et s'exprime au moyen d'un coefficient de diffusion D_h^0 sensiblement indépendant de la teneur en eau. En présence d'un gradient de température, on peut alors écrire la loi de FICK à l'échelle macroscopique :

$$J = - D_h^0 \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} - D_h^0 \rho_{vs} \alpha h \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5)$$

Lorsqu'apparaissent les îlots d'eau capillaire, nous schématiserons le transfert de la façon suivante (fig. A.12). L'eau transite essentiellement à travers un élément de volume représentatif de longueur totale Δx , par des chemins qui comportent une longueur Δx_a de phase gazeuse, dans laquelle se produit la diffusion sous l'effet combiné du gradient de la pression relative h et du gradient de température. Si l'on admet que le coefficient de diffusion macroscopique qui gouverne cette diffusion est celui qui intervient en deçà du seuil de condensation capillaire, on peut écrire, d'après (5)

$$J = - D_h^0 \rho_{vs} \frac{\Delta h_a}{\Delta x_a} - D_h^0 \rho_{vs} h \alpha \frac{\Delta T_a}{\Delta x_a} \quad (6)$$

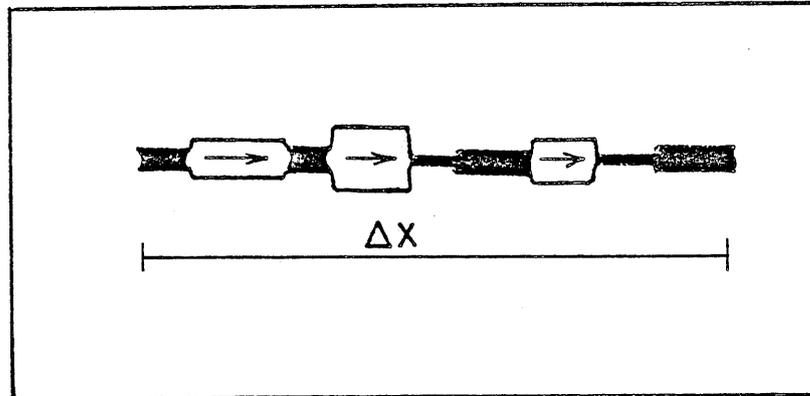


Figure A.12 : SCHEMA SIMPLIFIE DU TRANSFERT DE MASSE

où Δh_a et ΔT_a sont les variations de pression relative et de température dans la phase gazeuse le long du chemin de longueur Δx .

Les ilots capillaires placés en série dans ces chemins jouent le rôle de court-circuit du point de vue du transfert de masse. Il faut entendre par là que la chute de pression Δp_L entre les extrémités d'un ilot liquide est nulle. La pression p_L étant liée à h par la Loi de KELVIN:

$$p_L = \frac{p_L RT}{M} \cdot \text{Log} h$$

ceci s'exprime ainsi :

$$\Delta T_e \text{Log} h + T \frac{\Delta h_e}{h} = 0 \quad (7)$$

Δh_e est la variation de pression relative dans l'ensemble des ilots capillaires du chemin Δx et ΔT_e la variation de température dans ces mêmes ilots. On peut donc écrire :

$$\Delta h_a = \Delta h - \Delta h_e = \Delta h + \frac{\Delta T_e}{T} \cdot h \cdot \text{Log} h \quad (8)$$

L'expression (6) du flux peut s'écrire :

$$J = - D_h^o \rho_{vs} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta x_a} - D_h^o \rho_{vs} h \left(\frac{1}{T} \cdot \text{Log} h \cdot \frac{\Delta T_e}{\Delta x_a} + \alpha \frac{\Delta T_a}{\Delta x_a} \right) \quad (9)$$

Pour estimer la longueur Δx_a occupée par la phase gazeuse, plaçons nous dans le cas particulier du transfert isotherme. (9) devient alors :

$$J = - D_h^o \rho_{vs} \frac{\Delta h}{\Delta x_a} \quad (10)$$

Or, dans ce cas, nous avons aussi :

$$J = - D_h \rho_{vs} \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (11)$$

et nous disposons de valeur de D_h fondées sur l'expérience. De (10) et (11), on tire :

$$\frac{\Delta x_a}{\Delta x} = \frac{D_h^o}{D_h} \quad (12)$$

(9) s'écrit alors :

$$J = - D_h \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial x} - D_h \rho_{vs} h \left(\frac{1}{T} \cdot \text{Log} h \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_e + \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_a \right) \quad (13)$$

Faute de pouvoir calculer les gradients de température moyens dans l'eau et dans l'air, nous retiendrons l'expression suivante pour le flux lié au gradient thermique :

$$J^{th} = - D_h \rho_{vs} h \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \cdot f(\theta) \quad (14)$$

La fonction $f(\theta)$ est essentiellement gouvernée par les coefficients de conduction thermique des phases solide, gazeuse et capillaire, ainsi que par leur configuration géométrique dans le milieu. On peut seulement en dire qu'elle est égale à l'unité en l'absence de phase capillaire, c'est à dire

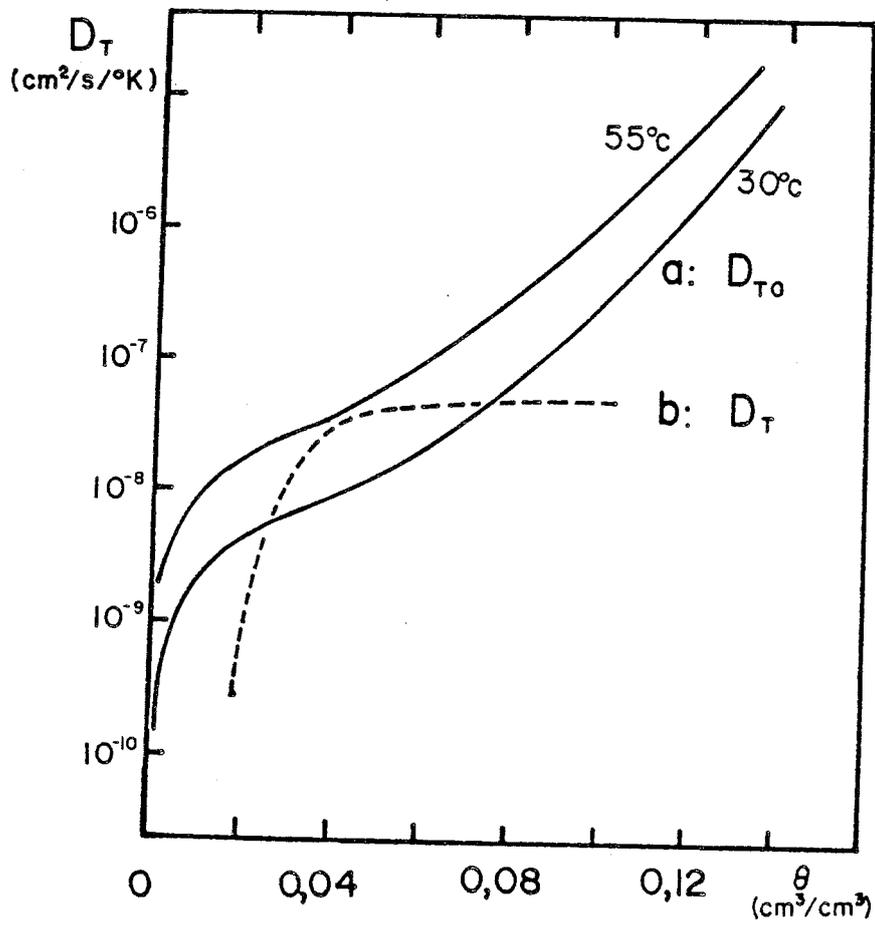


Figure A.13 : COEFFICIENT DE DIFFUSION D'ORIGINE THERMIQUE
 a) Evaluation de D_{T0} d'après la formule (17) à 30°C et 55°C.
 b) D'après PERRIN [125] : valeurs expérimentales entre 10 et 40°C.

aux teneurs en eau inférieures au seuil θ_c , et décroît avec la teneur en eau. L'expression (14) cesse d'être applicable aux teneurs en eau de l'ordre 0,10 ou 0,12 cm³/cm³ où nous avons estimé que commence à s'établir la continuité de la phase capillaire.

Compte tenu des valeurs du coefficient D_h (fig. V.10) on voit que cette estimation du flux d'origine thermique peut être, aux teneurs en eau moyennes et fortes, considérablement plus grande que celle du modèle de PHILIP et DE VRIES (3), pour les valeurs de $\mathcal{Y}(\theta)$ qu'ils indiquent.

Il est d'usage d'exprimer le flux massique d'origine thermique sous la forme :

$$J^{th} = - \rho_L D_T \frac{\partial T}{\partial x} \quad (15)$$

où D_T s'exprime en cm²/s/°K.

L'expression (14) donne lieu à la formulation suivante de D_T :

$$D_T = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \cdot D_h \cdot h \alpha f(\theta) \quad (16)$$

Afin d'écartier la fonction inconnue $f(\theta)$, posons :

$$D_{T_0} = \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} D_h h \alpha \quad (17)$$

qui s'identifie à D_T en deçà du seuil de condensation capillaire. La figure A.13 montre l'évolution du coefficient D_{T_0} pour les températures de 30 et 55°C, calculé sur la base de nos estimations du coefficient D_h et des isothermes de sorption expérimentaux, comparées aux valeurs de D_T déterminées par PERRIN [125] pour le même matériau, à l'aide d'une expérience où la température est comprise entre 10 et 40°C. Compte tenu de cette imprécision sur la température d'essai, on peut dire que notre expression (16) n'est pas incompatible avec ces données au voisinage du seuil de condensation capillaire. Elle semble en tout cas majorer le coefficient de diffusion D_T . A partir des teneurs en eau de l'ordre de 0,08 cm³/cm³, le coefficient D_{T_0} apparaît nettement supérieur aux estimations expérimentales de D_T , ce qui indique des valeurs de $f(\theta)$ fortement décroissantes.

3. SIMULATION NUMERIQUE DANS L'HYPOTHESE D'EQUILIBRE LOCAL

Nous supposons ici que le mécanisme de la diffusion isotherme inclut la participation des ilots capillaires, le coefficient D_h évoluant avec la teneur en eau selon l'hypothèse (A) du chapitre V (6.1). Nous examinons si la présence d'un gradient de température sur une certaine longueur de l'éprouvette permet d'expliquer le comportement particulier observé lors des essais d'humidification par condensation. A toutes les étapes, nous majorons volontairement la valeur et les effets possibles de ce gradient, en vue de montrer que même dans ces conditions, sa prise en compte n'est pas de nature à remettre en cause nos conclusions concernant le mécanisme d'intervention de la phase capillaire et les valeurs du coefficient D_h dans ce type de processus (chap. V, 4.3 et 5).

Le flux d'origine thermique est donné par la formule (14), dans laquelle nous avons adopté $f(\theta) = 1$, ce qui constitue, comme on l'a vu, une estimation de la diffusion sous gradient thermique majorée, de façon considérable en particulier aux fortes teneurs en eau.

Le gradient de température à l'origine est donné par (1), dès lors qu'un régime quasi-stationnaire est établi.

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_0 = p - q (h'_a - h_o) \quad (1)$$

Les coefficients p et q ont fait l'objet d'une évaluation en annexe VIII. Le premier terme, positif, tend à induire dans les premiers centimètres de matériau, un flux d'eau négatif. Le second terme correspond à un dégagement de chaleur à l'origine de l'éprouvette en raison de la condensation, créant un gradient de température négatif et tendant par conséquent à induire un flux d'eau positif. Le flux de masse d'origine thermique n'est susceptible d'expliquer la cinétique d'humidification lente observée expérimentalement que dans le cas où il est négatif, c'est à dire si le premier terme du gradient de température est dominant. Les simulations présentées ont donc été conduites en adoptant $q = 0$ et une valeur de p environ double de l'évaluation de l'annexe VIII.

Enfin, le profil de température dans l'éprouvette a été choisi - arbitrairement - exponentiel, et de façon à satisfaire la valeur à l'origine du gradient de température (fig. A.14) donnée par (1) :

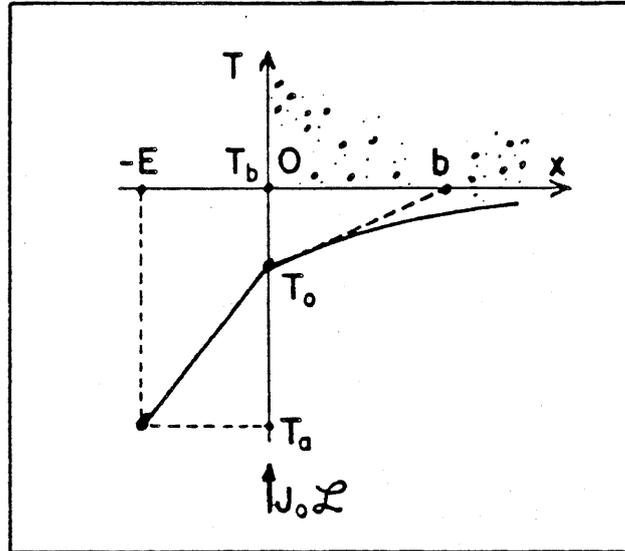


Figure A.14 : PROFIL DE TEMPERATURE DE L'ÉPROUVETTE

$$T = T_b + (T_0 - T_b) \cdot e^{-x/b}$$

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_0 - T_b}{b} \cdot e^{-x/b} = \left. \frac{dT}{dx} \right|_0 \cdot e^{-x/b}$$

où $\left. \frac{dT}{dx} \right|_0$ est donné par (17).

Les modifications du schéma numérique qui résultent de la prise en compte des flux de masse d'origine thermique sont exposées en annexe X.

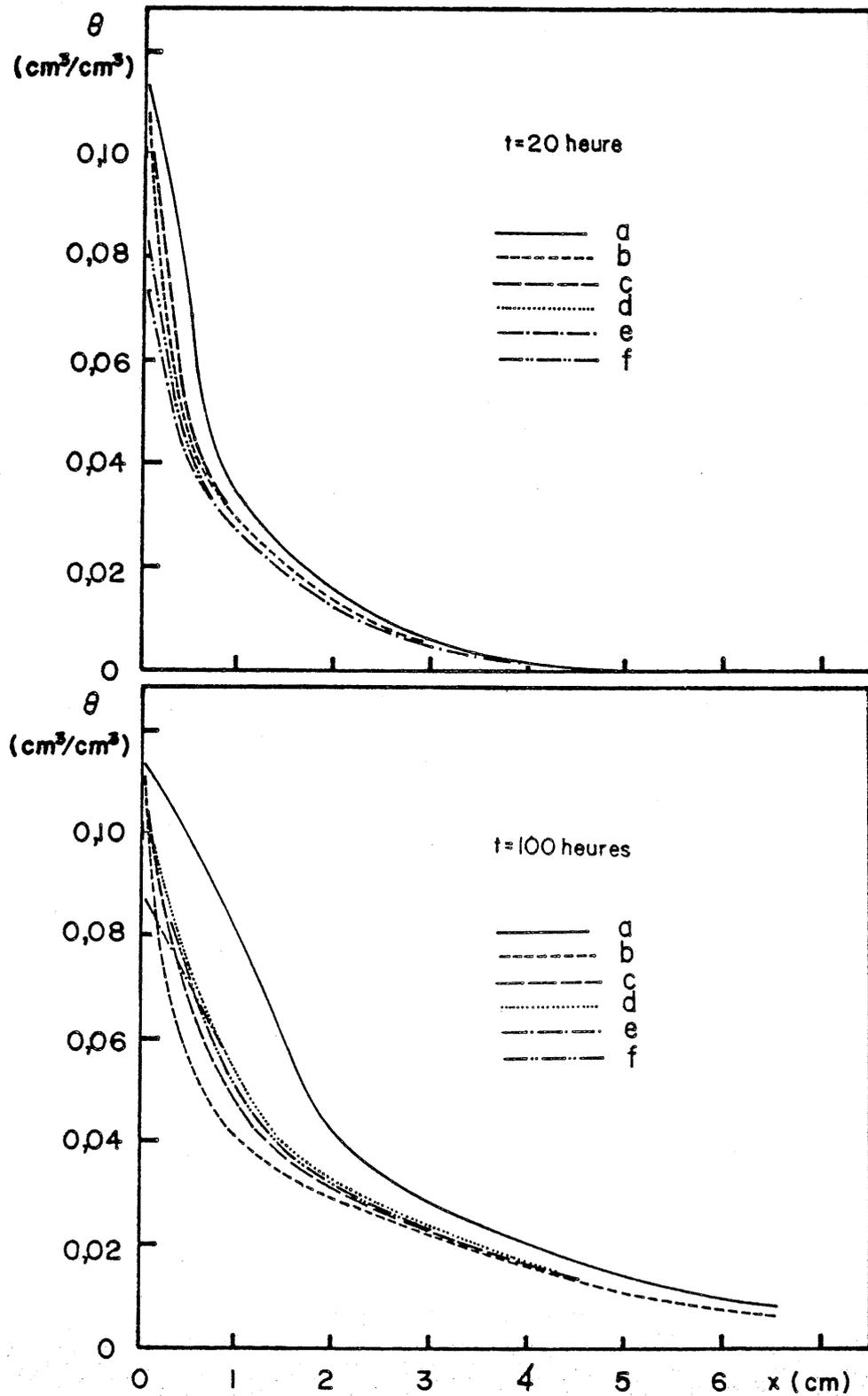


Figure A.15 : PROFILS DE TENEURS SIMULES EN TENANT COMPTE D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE (55°C). Hypothèse (A) sur le coefficient D_h . a, b, ... f renvoient au tableau du paragraphe 3.

La figure A.15 montre les profils de teneur en eau simulés aux temps $t = 20$ heures et $t = 100$ heures, pour la température 55°C , avec différentes hypothèses concernant les valeurs de E et b . La valeur correspondante de E' est empruntée au tableau de l'annexe VIII. La valeur de p a été multipliée par un facteur 2 environ. La valeur de h'_a n'a pas été empruntée à ce tableau. Nous avons en effet remarqué précédemment que les valeurs calculées de h'_a entraînaient des teneurs en eau à l'origine incompatibles avec l'expérience. h'_a a été pris égal à 0,99 pour toutes les simulations. Les simulations (a) et (e) sont faites en l'absence de gradient thermique et servent de point de comparaison.

simulation	E cm	b cm	E' cm	p °K/cm	
(a)	0,036	-	0,036	0	(pas de gradient de température)
(b)	0,036	0,5	0,036	5	
(c)	0,036	1,5	0,3	1	
(d)	0,036	7,5	0,5	1	
(e)	0,25	-	2	0	(pas de gradient de température)
(f)	0,25	1,5	1,2	1	
(g)	0,25	7,5	2	0,5	

Si l'on excepte le cas (b), il apparaît que la prise en compte du transfert de masse dû au gradient thermique au sein du matériau n'apporte pas à l'allure des profils de teneur en eau de modifications considérables par rapport à celle qui résulte de l'influence de l'épaisseur équivalente E' , qui avait déjà fait l'objet d'une étude. On peut s'étonner que la prise en compte du gradient de température n'ait pas d'effet plus spectaculaire sur la cinétique d'humidification, alors que divers travaux montrent que les transferts de masse d'origine thermique sont loin d'être négligeables. Pour expliquer ce fait, il faut rappeler que nous simulons ici l'humidification du matériau soumis à une sollicitation extérieure intense, du point de vue de l'humidité relative : il s'agit d'une éprouvette initialement sèche mise en contact avec de l'air quasi-saturé d'humidité. L'évolution de la teneur en eau de l'éprouvette résulte essentiellement du fort gradient d'humidité relative, engendré

par ce type de condition, dont les effets ne peuvent être sérieusement concurrencés par ceux d'un gradient de température modéré. Nul doute que, pour le même ordre de grandeur du gradient de température, son impact serait beaucoup plus sensible en présence d'une sollicitation moins brutale du point de vue de l'humidité relative.

Le cas (b) semble quant à lui mettre en évidence l'un des caractères des profils observés expérimentalement ; la présence d'un important gradient de teneur en eau au voisinage de l'origine. Mais il ne faut pas perdre de vue que cette allure n'est obtenue qu'au prix d'une double majoration considérable des effets thermiques. Pour obtenir la valeur considérée du gradient de température p , il faudrait en effet admettre la différence de température entre l'air humide et l'éprouvette totalement invraisemblable de 10°C . De plus, le coefficient D_T dans la zone de forte teneur en eau voisine de l'origine est, rappelons-le, probablement surestimé d'un facteur de l'ordre de 10.

Nous sommes fondés à conclure que, sans une remise en cause du coefficient de diffusion isotherme D_h et par conséquent du mécanisme d'intervention de l'eau capillaire dans le transfert, on ne peut expliquer par la seule présence d'un gradient de température la cinétique d'humidification expérimentale.

4. SIMULATION NUMERIQUE DANS L'HYPOTHESE DU NON-EQUILIBRE LOCAL

Examinons maintenant par voie de simulation numérique l'effet sur le transfert de masse d'un gradient de température lorsqu'on adopte l'hypothèse (C) concernant le mécanisme du transfert isotherme : diffusion de la vapeur seule, non équilibre local et existence d'un coefficient de condensation. Le coefficient de transfert dû au gradient de température est donné dans ce cas par (16), où nous avons adopté les valeurs de D_h portées sur la courbe (C) de la figure V.31. La valeur de $f(\theta)$, théoriquement égale à 1, a été prise, à titre de majoration, égale à 3.

La figure A.16 représente les profils de teneur en eau à $t = 100$ heures obtenus par simulation dans les cas suivants :

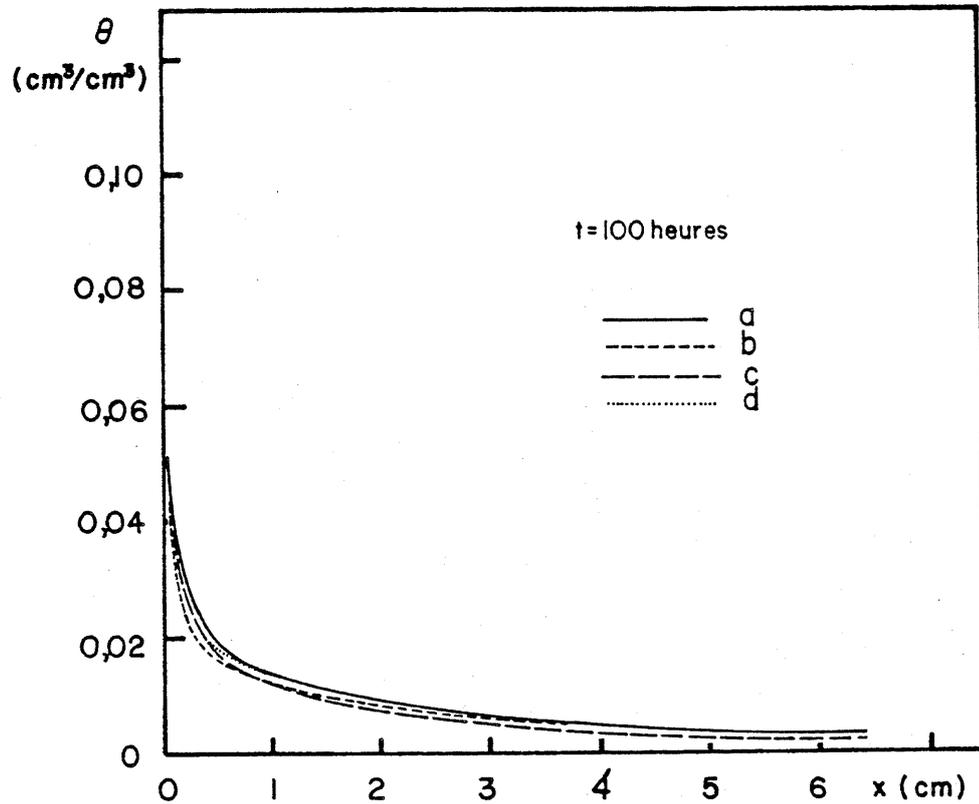


Figure A.16 : PROFILS DE TENEUR EN EAU SIMULES A L'INSTANT 100 HEURES, EN PRESENCE D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE (55°C). Hypothèse (c) concernant les coefficients D_h et λ_h . a, b, c, d renvoient au tableau paragraphe 4.

	E cm	b cm	E' cm	ρ °C/cm
(a)	0,036	-	0,036	0
(b)	0,036	0,1	0,036	5
(c)	0,36	7,5	0,5	1
(d)	0,25	0,1	0,25	1
(e)	0,25	7,5	2	0,5

Dans aucune de hypothèses (b) à (e) le profil ne se distingue du profil de référence (a) calculé en l'absence de gradient de température d'une façon considérable. On note en particulier que la valeur de E' n'a aucun effet sur la teneur en eau à l'origine. En effet, dans ces conditions où le flux de masse est beaucoup plus faible que dans les simulations précédentes, l'humidité relative à l'origine h_0 est pratiquement égale, dès les premiers instants, à l'humidité h'_a de l'air d'alimentation.

On peut en conclure que les estimations avancées au chapitre V du coefficient de diffusion et du coefficient de condensation ne sont pas, par rapport à la précision permise par les données expérimentales, gravement entachées d'erreur du fait de l'existence d'un éventuel gradient de température.

A N N E X E X

LES MODELES NUMERIQUES

1. DISCRETISATION DES EQUATIONS DANS L'HYPOTHESE D'EQUILIBRE LOCAL

Les équations fondamentales du transfert dans ce cas ont été établies au chapitre III (3.4 et 3.5). L'équation diffusion s'écrit :

$$J = -\rho_{vs} D_h(\theta) \frac{\partial h}{\partial x} \quad (1)$$

et l'équation de conservation :

$$\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} [\rho_L \theta + \rho_{vs} (\eta_o - \theta) h] = 0 \quad (2)$$

Les conditions à la limite et initiales sont

$$x = 0 : J = \frac{\rho_{vs} D_o}{E'} [h'_a - h(0,t)] \quad (3)$$

$$x = L : J = 0$$

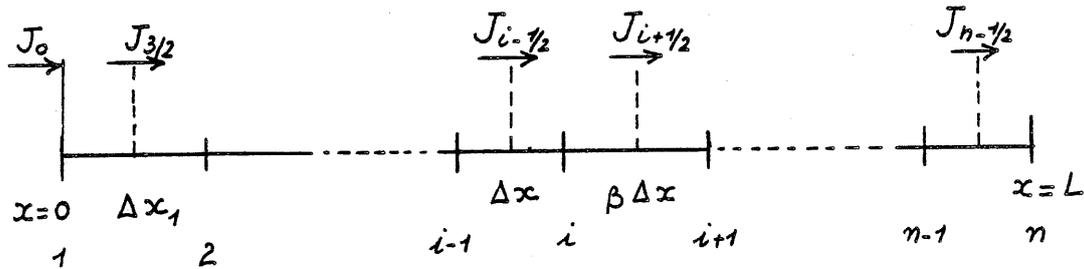
$$t = 0, \forall x : h = h_{ini} ; \theta = \theta(h_{ini}) \quad (4)$$

Enfin, les fonctions inconnues du temps et de l'abscisse sont liées entre elles par une relation déterminée $h(\theta)$, qui permet de définir un coefficient que l'on peut nommer *capacité* tel que :

$$d\theta = c(\theta) \cdot dh \quad (5)$$

Nous allons établir directement la forme discrétisée de ces équations en faisant le bilan de masse (par unité de section) d'un élément de volume du matériau. Précisons que l'espace est découpé en éléments non constants. Les indices inférieurs indiquent le noeud d'espace et les indices supérieurs le noeud de temps. Le bilan sera établi de façon semi implicite, en calculant les flux dans l'intervalle de temps $t = t_j - t_{j+1}$ au moyen

des valeurs de h au temps t_{j+1} et du coefficient de diffusion D_h au temps t_j . La capacité est prise au temps t_j .



PAS D'ESPACE ORDINAIRE

Posons

$$x_i - x_{i-1} = \Delta x \quad x_{i+1} - x_i = \beta \Delta x$$

et faisons le bilan de masse de l'élément de longueur comprise entre $x - \Delta x/2$ et $x + \beta \Delta x/2$ dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_{j+1} - t_j$.

Accumulation de vapeur : ce terme pourrait être négligé, et nous l'estimons sans tenir compte de la variation du volume occupé par le liquide dans l'intervalle de temps :

$$(1+\beta) \frac{\Delta x}{2} \rho_{vs} (\eta_0 - \theta_i^j) \cdot (h_i^{j+1} - h_i^j) \quad (6)$$

Accumulation de liquide :

$$(1+\beta) \frac{\Delta x}{2} \rho_L c(\theta_i^j) (h_i^{j+1} - h_i^j) \quad (7)$$

Masses algébriques entrante et sortante :

$$\rho_{Vs} D_h(\theta_{i-1/2}^j) (h_{i-1}^{j+1} - h_i^{j+1}) \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (8)$$

$$- \rho_{Vs} D_h(\theta_{i+1/2}^j) (h_i^{j+1} - h_{i+1}^{j+1}) \frac{\Delta t}{\beta \Delta x} \quad (9)$$

Les teneurs en eau sont évaluées par des moyennes du type :

$$\theta_{i-1/2} = \frac{1}{2} (\theta_{i-1} + \theta_i)$$

Le bilan s'écrit :

$$(6) + (7) = (8) + (9)$$

Après division par $\rho_{Vs} \Delta x$, on peut écrire :

$$A_i^j h_{i-1}^{j+1} + B_i^j h_i^{j+1} + C_i^j h_{i+1}^{j+1} = D_i^j \quad (10)$$

avec

$$A_i^j = - D_h(\theta_{i-1/2}^j) \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (11)$$

$$B_i^j = \left[D_h(\theta_{i-1/2}^j) + \frac{1}{\beta} D_h(\theta_{i+1/2}^j) \right] \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1+\beta}{2} \left[\eta_0 - \theta_i^j + \frac{\rho_L}{\rho_{Vs}} c(\theta_i^j) \right] \quad (12)$$

$$C_i^j = - D_h(\theta_{i+1/2}^j) \frac{\Delta t}{\beta \Delta x^2} \quad (13)$$

$$D_i^j = \frac{1+\beta}{2} \left[\eta_0 - \theta_i^j + \frac{\rho_L}{\rho_{Vs}} c(\theta_i^j) \right] h_i^j \quad (14)$$

PREMIER PAS D'ESPACE

On effectue ici le bilan de l'espace compris entre $x = x_1 = 0$ et $x = (x_2 - x_1)/2 = \Delta x/2$. Indiquons seulement que la masse entrant est cette fois :

$$\rho_{vs} D_0 \frac{h'_a - h_1^{j+1}}{E'} \cdot \Delta t \quad (15)$$

Le bilan peut s'écrire :

$$B_1^j h_1^{j+1} + C_1^j h_2^{j+1} = D_1^j \quad (16)$$

où C_i^j ne diffère pas de C_i^j avec $i = 1$, et

$$B_1^j = \left[D_h(\theta_{3/2}^j) + \frac{\Delta x}{E'} \cdot D_0 \right] \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_1^j + \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} c(\theta_1^j) \right] \quad (17)$$

$$D_1^j = \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_1^j + \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} c(\theta_1^j) \right] h_1^j + D_0 h'_a \frac{\Delta t}{E' \Delta x} \quad (18)$$

DERNIER PAS D'ESPACE

Le bilan porte sur le demi intervalle $\Delta x/2$, avec une masse sortante nulle :

$$A_n^j h_{n-1}^{j+1} + B_n^j h_n^j = D_n^j \quad (19)$$

$$A_n^j = - D_h(\theta_{n-1/2}^j) \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (20)$$

$$B_n^j = D_h(\theta_{n-1/2}^j) \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_n^j + \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} c(\theta_n^j) \right] \quad (21)$$

$$D_n^j = \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_n^j + \frac{\rho_L}{\rho_{vs}} c(\theta_n^j) \right] h_n^j \quad (22)$$

On dispose ainsi d'un système d'équations linéaires dont les inconnues sont h_i^{j+1} et dont les coefficients sont fonction des h_i^j :

$$\begin{bmatrix}
 B_1^j & C_1^j & 0 & 0 & \dots \\
 A_2^j & B_2^j & C_2^j & 0 & 0 \dots \\
 & & \dots & 0 & A_i^j & B_i^j & C_i^j & 0 \dots \\
 & & & & & & & \dots & 0 & A_{n-1}^j & B_{n-1}^j & C_{n-1}^j \\
 & & & & & & & & & 0 & A_n^j & B_n^j
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 h_1^{j+1} \\
 h_2^{j+1} \\
 \dots \\
 h_i^{j+1} \\
 \dots \\
 h_{n-1}^{j+1} \\
 h_n^{j+1}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 D_1^j \\
 D_2^j \\
 \dots \\
 D_i^j \\
 \dots \\
 D_{n-1}^j \\
 D_n^j
 \end{bmatrix}
 \quad (23)$$

Ce type de système tridiagonal peut être résolu par la procédure de THOMAS.

2. DISCRETISATION DES EQUATIONS DANS L'HYPOTHESE DE NON EQUILIBRE LOCAL

Les équations rappelées au chapitre V (5.2) sont discrétisées à partir de la forme suivante :

$$J_v = -\rho_{vs} D_h(\theta) \frac{\partial h}{\partial x} \quad (24)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} [(\eta_0 - \theta) \rho_{vs} h] = -\frac{\partial J_v}{\partial x} - \rho_{vs} \lambda_h(h, \theta) [h - h_E(\theta)] \quad (25)$$

$$\rho_L \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda_h(h, \theta) \rho_{vs} [h - h_E(\theta)] \quad (26)$$

Les variables h et θ ne sont plus liées; en revanche, l'humidité relative d'équilibre h_E est une fonction déterminée de θ . La capacité se définit donc maintenant par :

$$d\theta = c(\theta) \cdot dh_E \quad (27)$$

Les conditions initiales et aux limites sont inchangées. L'écriture du bilan de masse porte maintenant sur la vapeur *seule*. L'expression des flux n'est pas modifiée, puisqu'on suppose nul le flux du liquide à l'échelle macroscopique. L'accumulation de liquide est traitée de façon disjointe, et le bilan de la masse de vapeur comporte un terme correspondant au changement de phase.

Il s'est avéré nécessaire dans certains cas d'exprimer ce terme de changement de phase au moyen des valeurs de h et h_E prises à l'instant $t_{j+1/2}$:

$$\rho_{vs} \lambda_h(h_i^j, \theta_i^j) [h_i^{j+1/2} - h_E(\theta_i^{j+1/2})] \Delta x \cdot \Delta t \quad (28)$$

$h_i^{j+1/2}$ s'évalue par :

$$h_i^{j+1/2} = \frac{1}{2} (h_i^j + h_i^{j+1})$$

Pour évaluer $h_E(\theta_i^{j+1/2})$, on peut écrire au premier ordre :

$$h_E(\theta_i^{j+1/2}) = h_E(\theta_i^j) + \frac{1}{2c(\theta_i^j)} \cdot (\theta_i^{j+1} - \theta_i^j)$$

L'augmentation de teneur en eau entre les temps t_j et t_{j+1} peut être écrite, avec une approximation suffisante ici :

$$\rho_L (\theta_i^{j+1} - \theta_i^j) = \lambda_h(h_i^j, \theta_i^j) \cdot \rho_{vs} \cdot [h_i^j - h_E(\theta_i^j)] \cdot \Delta t$$

De sorte que la masse qui change de phase s'écrit pour un pas d'espace ordinaire au moyen de grandeurs aux instants t_j et t_{j+1} :

$$\frac{\Delta x (1+\beta)}{2} \rho_{vs} \lambda_h(h_i^j, \theta_i^j) \cdot \Delta t \cdot \left[\frac{h_i^j + h_i^{j+1}}{2} - h_E(\theta_i^j) - \frac{\lambda_h \rho_{vs} \Delta t}{2 \rho_L c(\theta_i^j)} (h_i^j - h_E(\theta_i^j)) \right] \quad (29)$$

Le bilan de masse pour la vapeur s'écrit maintenant :

$$(6) = (8) + (9) - (29)$$

Il donne lieu au système linéaire (23) dans lequel les coefficients A_i^j et C_i^j ont la même expression que précédemment. Voici l'expression des coefficients B_i^j et D_i^j , dans laquelle λ_h signifie $\lambda_h(h_i^j, \theta_i^j)$:

$$B_1^j = \left[D_h(\theta_{3/2}^j) + \frac{\Delta x}{E'} D_0 \right] \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_1^j + \lambda_h \frac{\Delta t}{2} \right] \quad (30)$$

$$D_1^j = \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_1^j - \lambda_h \frac{\Delta t}{2} \left(1 - \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\lambda_h}{c(\theta_1^j)} \Delta t \right) \right] h_1^j + \frac{1}{2} \lambda_h \Delta t \left(1 - \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\lambda_h}{c(\theta_1^j)} \frac{\Delta t}{2} \right) h_E(\theta_1^j) \quad (31)$$

$$B_i^j = \left[D_h(\theta_{i-1/2}^j) + \frac{1}{\beta} D_h(\theta_{i+1/2}^j) \right] \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1+\beta}{2} \left(\eta_0 - \theta_i^j + \lambda_h \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (32)$$

$$D_i^j = \frac{1+\beta}{2} \cdot \left[\eta_0 - \theta_i^j - \lambda_h \frac{\Delta t}{2} \left(1 - \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\lambda_h}{c(\theta_i^j)} \Delta t \right) \right] h_i^j + \frac{1+\beta}{2} \lambda_h \Delta t \left(1 - \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\lambda_h}{c(\theta_i^j)} \frac{\Delta t}{2} \right) h_E(\theta_i^j) \quad (33)$$

$$B_n^j = D_h(\theta_{n-1/2}^j) \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} \left(\eta_0 - \theta_n^j + \lambda_h \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (34)$$

$$D_n^j = \frac{1}{2} \left[\eta_0 - \theta_n^j - \lambda_h \frac{\Delta t}{2} \left(1 - \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\lambda_h}{c(\theta_n^j)} \Delta t \right) \right] h_n^j + \frac{1}{2} \lambda_h \Delta t \left(1 - \frac{\rho_{vs}}{\rho_L} \frac{\lambda_h}{c(\theta_n^j)} \frac{\Delta t}{2} \right) h_E(\theta_n^j) \quad (35)$$

Une fois résolu le système (23) en h_i^{j+1} , l'accumulation d'eau liquide peut être calculée à l'aide de l'expression (29) de la masse qui change de phase, le flux d'eau liquide étant supposé nul :

$$\frac{1+\beta}{2} \Delta x \rho_L (\theta_i^{j+1} - \theta_i^j) = (29)$$

Ce qui permet de calculer θ_i^{j+1} pour tout i .

3. PRISE EN COMPTE DU FLUX DE MASSE D'ORIGINE THERMIQUE

Rappelons (annexe IX) que le calcul est fait en supposant établi dès l'instant $t = 0$ un profil de température tel que le gradient de température est de la forme :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{dT}{dx} \Big|_0 e^{-x/b} \quad (36) \quad \frac{dT}{dx} \Big|_0 = p - q [h_a' - h(0,t)] \quad (37)$$

Ce gradient de température induit un flux d'origine thermique qui se superpose au flux dû au gradient de la pression relative h , que nous exprimons dans tous les cas par :

$$J^{th} = - \rho_{vs} D_h(\theta) h \alpha \frac{dT}{dx} \quad (38)$$

avec seulement dans certains cas un facteur multiplicatif égal à 3.

Ce flux donne naissance, dans les équations discrètes (8) et (9) à des termes supplémentaires que nous avons calculé de façon explicite estimant qu'ils ne sont que des corrections dans les cas envisagés ici. Dans ces

conditions, la valeur $h(0,t)$ nécessaire au calcul du gradient de température sera prise à l'instant t_j .

PAS D'ESPACE ORDINAIRE :

Les masses d'origine thermique entrant et sortant sont :

$$-\rho_{Vs} D_h (\theta_{i-1/2}^j) h_{i-1/2}^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_{i-1/2}^j \cdot \Delta t$$

$$\rho_{Vs} D_h (\theta_{i+1/2}^j) h_{i+1/2}^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_{i+1/2}^j \cdot \Delta t$$

Les gradients de température s'évaluent à l'aide de (37) et (36) en posant :

$$h(0,t) = h_1^j$$

$$x = x_i - \frac{\Delta x}{2} \quad \text{ou} \quad x = x_i + \frac{\beta \Delta x}{2}$$

Ces flux entraînent dans les équations discrètes une modification du seul coefficient D_i^j , que nous pouvons écrire pour le pas d'espace ordinaire:

$$D_i^j = D_i^j - D_h (\theta_{i-1/2}^j) h_{i-1/2}^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_{i-1/2}^j \frac{\Delta t}{\Delta x} + D_h (\theta_{i+1/2}^j) h_{i+1/2}^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_{i+1/2}^j \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (39)$$

PREMIER PAS D'ESPACE

Ici, seul est à prendre en compte le flux d'origine thermique sortant. L'effet du gradient de température sur le flux entrant est déjà inclus dans le choix des valeurs de E' et h_a' :

$$D_1^j = D_1^j + D_h (\theta_{3/2}^j) h_{3/2}^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_{3/2}^j \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (40)$$

DERNIER PAS D'ESPACE

$$D_m^j = D_m^j - D_h (\theta_{m-1/2}^j) h_{m-1/2}^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_{m-1/2}^j \frac{\Delta t}{\Delta x} + D_h (\theta_m^j) h_m^j \propto \left(\frac{dT}{dx} \right)_m^j \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (41)$$

4. DECOUPAGE DE L'ESPACE ET PAS DE TEMPS

Le mode de découpage de l'espace qui a été adopté répond au besoin de simuler correctement des évolutions telles que la fonction inconnue h présente de forts gradients au voisinage de l'origine.

Dans les premiers pas de calcul, l'espace est divisé en intervalles égaux et très fins. Le calcul ne porte, initialement, que sur un nombre de noeuds n limité à n_0 , le dernier de ces noeuds ne représente pas l'extrémité de l'éprouvette $x = L$. A chaque pas de calcul, on examine la valeur de h_n , et si elle diffère significativement de l'humidité initiale h_{ini} , le nombre de noeuds est augmenté de 5. Dès que n atteint une valeur trop grande, ou que l'extrémité de l'éprouvette est dépassée par le dernier noeud d'espace, un nouveau mode de découpage de l'espace est adopté, que nous allons décrire.

Après chaque pas de calcul, l'intervalle des valeurs de h , ($h_1 - h_n$), est divisé en (n_0-1) intervalles égaux (fig. A.17) :

$$\Delta h = \frac{h_1^j - h_n^j}{n_0 - 1}$$

En vue du pas de temps suivant, les valeurs de h adoptées sont :

$$h_i^j = h_n^j + i \cdot \Delta h$$

On calcule par interpolation linéaire les valeurs des x'_i où sont atteintes ces valeurs de h dans le profil au temps j , pour i allant de 1 à n_0 . Pour représenter correctement la queue de profil à faible pente, la division de l'espace est achevée par intervalles égaux à $(x'_{n_0} - x'_{n_0-1})$ et éventuellement limitée à $x'_n = L$. En ces points, les valeurs de h_i pour $i > n_0$ sont calculées par interpolation. Une fois déterminée la division de l'espace qui sera utilisée au pas de calcul suivant, les valeurs des grandeurs autres que h , (θ , h_E , ...) aux points x'_i et au temps j sont calculées par interpolation linéaire à partir de leur profil au temps j , issu du pas de calcul précédent.

Le pas de temps fait également l'objet d'une adaptation aux besoins particuliers de nos simulations. Le pas de temps initial est choisi sur la base du critère approximatif :

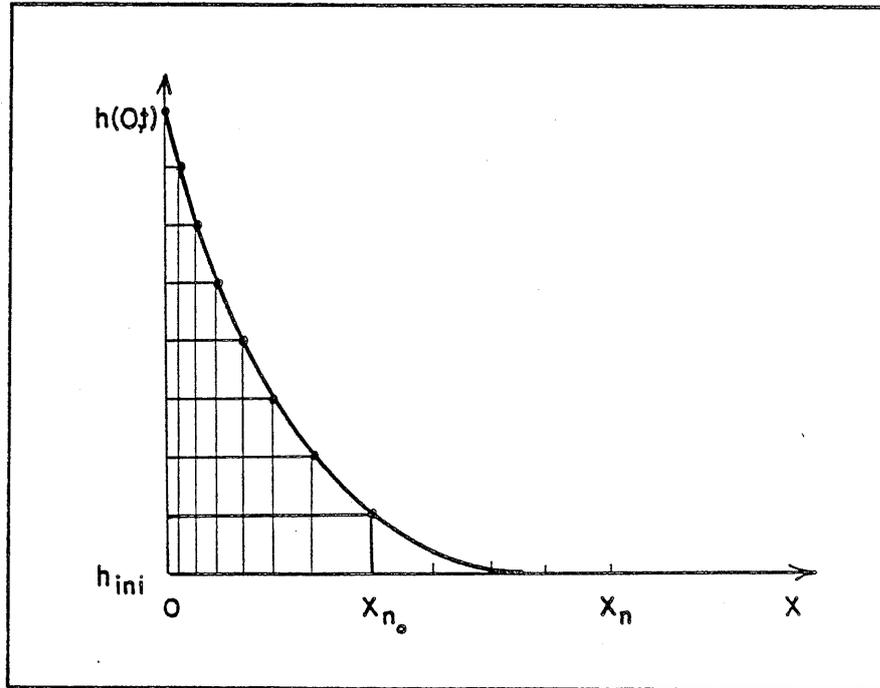


Figure A.17 : DECOUPAGE NON LINEAIRE DE L'ESPACE.

$$D_h \frac{\Delta t}{\Delta x^2} < 10$$

mais peut être révisé dès le premier pas de calcul, comme on va le voir. On se fixe en effet une valeur maximale Δh_t pour l'accroissement $h_i^{j+1} - h_i^j$ au cours d'un pas de calcul. Chaque fois qu'un pas de calcul a été effectué, tous les accroissements de h sont examinés, et si l'un d'eux dépasse le maximum autorisé Δh_t , le pas de calcul est annulé, toutes les fonctions calculées reprennent leur valeur antérieure, le pas de temps est réduit, et le pas de calcul est recommencé. On procède de même si une anomalie du type $h < 0$ ou $h > 1$ est détectée en un point quelconque.

D'autre part, en fin de pas de calcul, le pas de temps qui sera adopté pour le pas de calcul suivant est fixé de la façon suivante. On détermine l'accroissement maximum de h au pas qui vient de se terminer, Δh_m . Le nouveau pas de temps Δt^{d+1} est calculé en fonction du précédent, Δt^d :

$$\Delta t^{d+1} = \Delta t^d \cdot \frac{\Delta h_t}{\Delta h_m}$$

Δt est toutefois limité arbitrairement à 4 heures. Cette procédure aboutit à des pas de temps très courts en début de calcul. La simulation des premiers instants du processus demande de nombreuses itérations, mais lorsque cette phase est dépassée, le pas de temps s'accroît régulièrement jusqu'à sa valeur maximale de 4 heures. L'annulation prévue d'un pas de calcul ne se produit pratiquement jamais, sauf au premier pas ou en cas d'anomalie dans le choix des paramètres.

5. SOUS PROGRAMMES ET ORGANIGRAMMES

Le calcul des différents paramètres figurant dans les équations discrétisées, ainsi que la procédure de résolution de celles-ci nécessitent l'appel de divers sous programmes.

HEQ. Ce sous-programme permet de décrire l'isotherme de sorption, c'est à dire de calculer la valeur de h (ou h_E) en fonction de θ . L'isotherme de sorption expérimental, pour une température donnée est défini par une dizaine de points $(|\phi_k|, \theta_k)$ y compris $(\phi_0, 0)$ et $(0, \theta_{sat})$.

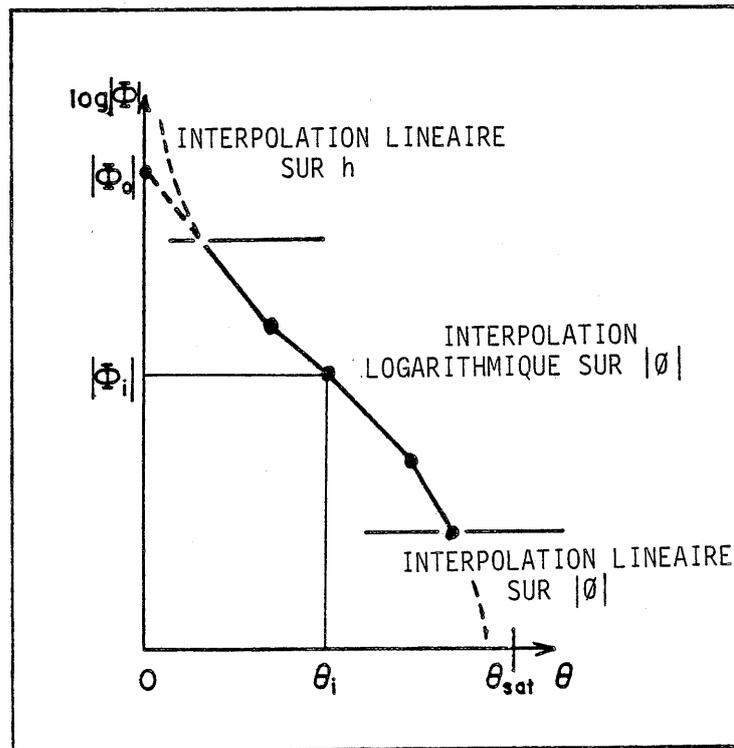


Figure A.18 : DESCRIPTION NUMERIQUE DE L'ISOTHERME DE SORPTION.

Pour les teneurs en eau ni très faibles ni très élevées, HEQ calcule la valeur $|\phi(\theta)|$ par interpolation logarithmique entre les points donnés $(|\phi_k|, \theta_k)$ qui encadrent la valeur de θ . Puis h est calculé selon la définition :

$$h = \exp \frac{\phi M}{\rho_L RT}$$

Pour les faibles valeurs de θ , on a admis que l'isotherme sous la forme $h(\theta)$ est linéaire. La valeur de h est alors calculée en fonction de θ par interpolation linéaire sur h . Ceci permet notamment d'obtenir $h \rightarrow 0$ quand $\theta \rightarrow 0$, ce qui n'est pas permis par la procédure faisant appel à $|\phi|$. Enfin, dans la zone des très fortes teneurs en eau et des très faibles potentiels, l'interpolation est linéaire sur la valeur de $|\phi|$.

FTET. Ce sous-programme réalise l'opération inverse, c'est à dire calcule θ en fonction de h . Les mêmes principes d'interpolation entre les valeurs données sont appliqués.

CAPA calcul la capacité $d\theta/dh$ en fonction de h , en appelant FTET pour $(h-0,01)$ et $(h+0,01)$, cet intervalle étant bien entendu limité par 0 ou 1 lorsque h est trop voisin de l'une de ces valeurs.

DVAP calcule le coefficient de diffusion D_h en fonction de la teneur en eau, par interpolation logarithmique dans trois segments limités par des points introduits à la console au moment de l'exécution (fig. A.19).

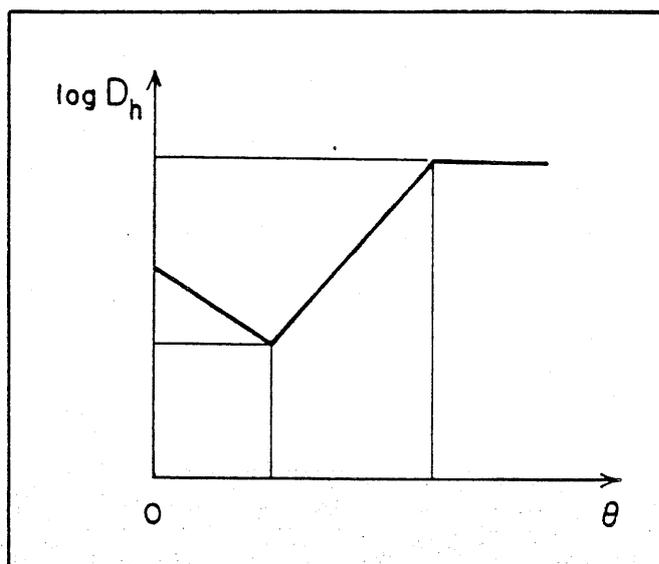


Figure A.19 : DESCRIPTION NUMERIQUE DU COEFFICIENT D_h

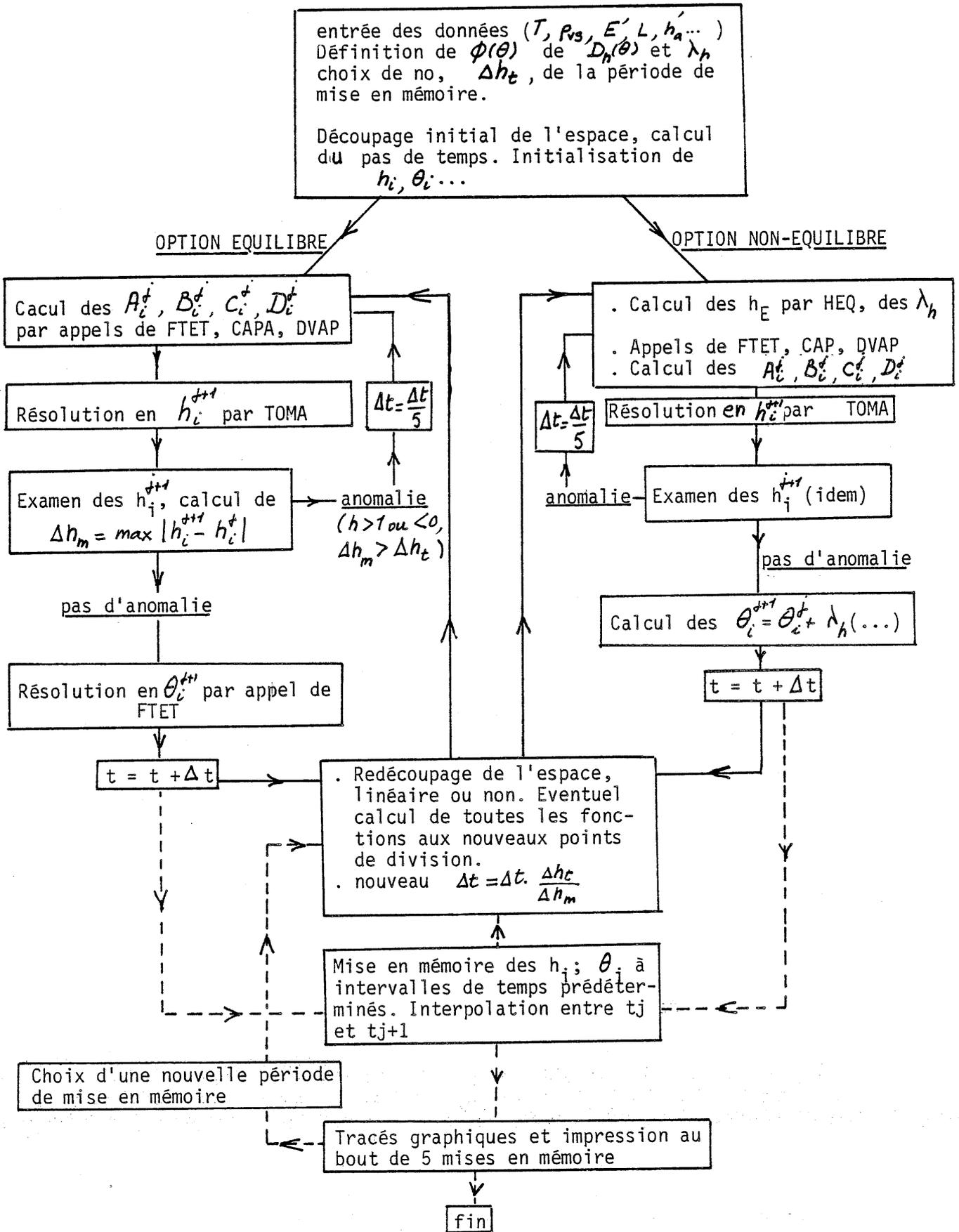


Figure A.20 : ORGANIGRAMME

Cette procédure permet avec une approximation suffisante de représenter toutes les évolutions $D_h(\theta)$ envisagées dans ce travail.

TOMA est un sous-programme qui réalise la résolution d'un système linéaire du type (23).

Tous ces sous-programmes ont été validés indépendamment de leur utilisation dans la simulation.

Le programme principal permettant de réaliser une simulation est décrit dans l'organigramme fig. A.20. Ce programme comporte deux options, l'une correspondant à l'hypothèse d'équilibre local, l'autre à l'hypothèse du non équilibre local. Notons que dans ce dernier cas, les valeurs du coefficient $\lambda_h(h, \theta)$ sont calculées dans le programme principal et non sous forme de sous-programme.

6. VALIDATIONS PARTIELLES DES MODELES

a) Hypothèse d'équilibre, pas de gradient de température, régime transitoire

Les équations (1) et (2) donnent naissance à l'équation de diffusion linéaire :

$$\frac{\rho_{vs}}{\rho} \cdot \frac{D_h}{c} \cdot \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = \frac{\partial h}{\partial t} \quad (42)$$

moyennant deux hypothèses et une approximation :

- . les coefficients D_h et c sont constants
- . le terme d'accumulation de la vapeur est négligeable devant celui du liquide.

L'équation linéaire (42) possède une solution analytique simple :

$$y = \frac{x}{2} \sqrt{\frac{\rho_L c}{\rho_{vs} D_h t}} \quad (43)$$

$$h = h'_a \operatorname{erfc} y$$

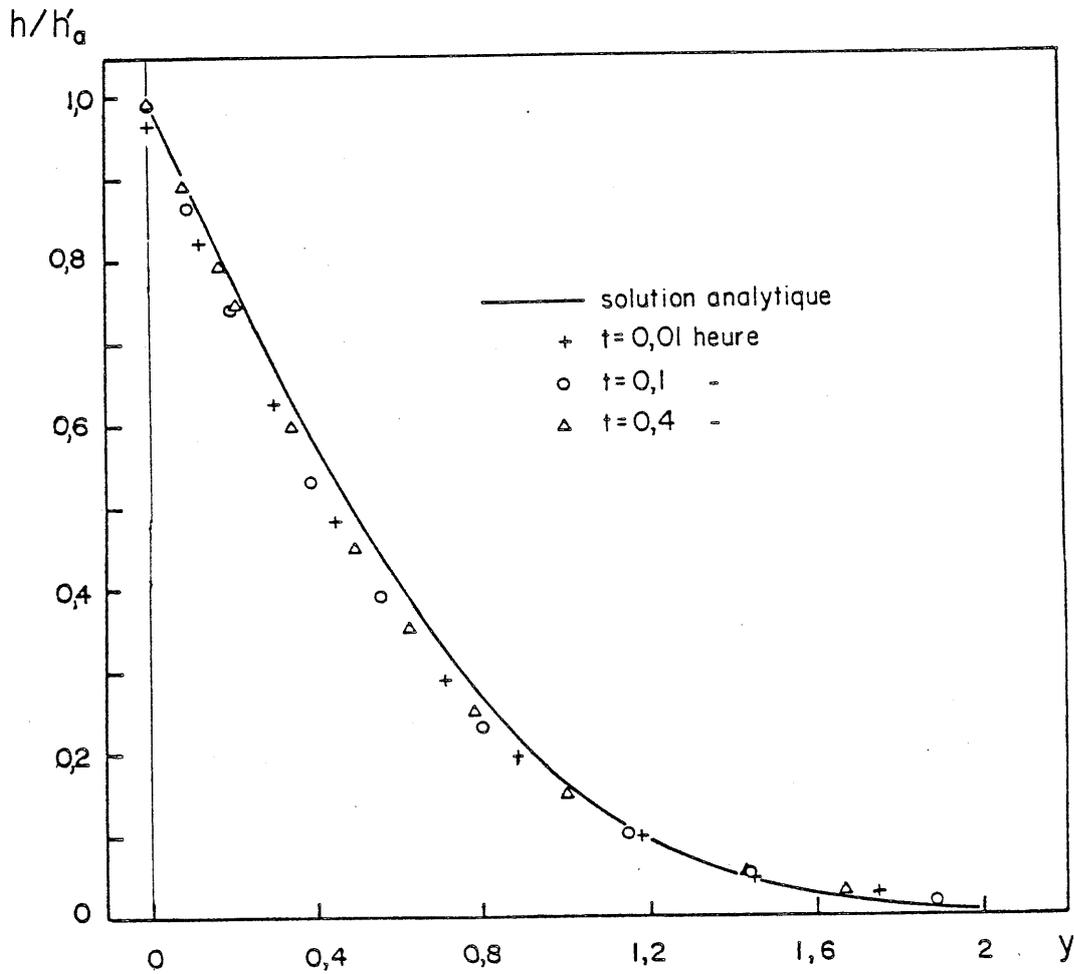


Figure A.21 : VALIDATION DU PRAGRAMME DE CALCUL : Equilibre local, régime instationnaire.

si la condition à la limite (3) est remplacée par

$$h(0,t) = h'_a$$

ce qui suppose $E' = 0$ et si la longueur L est infinie.

Le programme de calcul, tel qu'il est construit, ne permet pas de réaliser rigoureusement toutes les conditions précédentes. Nous nous sommes contentés de les approcher au mieux, tout en conservant pour tous les paramètres les ordres de grandeurs qu'ils ont dans les simulations réelles. Voici les valeurs adoptées pour la simulation de validation.

$$T = 0^\circ\text{C} \quad h'_a = 0,4 \quad \rho_{vs} = 0,1 \text{ kg/m}^3 \quad D_o = 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E' = 10^{-3} \text{ cm} \quad L = 10 \text{ cm} \quad D_h = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Une isotherme de sorption artificielle a été construite de façon que le sous-programme CAPA calcule une capacité constante pour $h < h'_a = 0,4$, $c = 0,086$.

La comparaison entre les profils de h calculés par simulation et la solution analytique (43) doit porter sur des temps suffisamment longs pour que $h(0,t)$ soit très proche de h'_a , et suffisamment courts pour que l'extrémité $x = L$ ne soit pas atteinte par une humidification significative. La figure A.21 montre la courbe analytique (43) comparée à quelques uns des points calculés par simulation pour les temps $t = 10^{-2}$ heure, 0,1 heure et 0,4 heure.

b) Hypothèse de non équilibre, pas de gradient de température, régime quasi-stationnaire à faible teneur en eau

Les équations (24) et (25) peuvent s'écrire, si D_h et λ_h sont constants :

$$\frac{\partial}{\partial t} [h(\eta_0 - \theta)] = D_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \lambda_h [h - h_E(\theta)]$$

Si on suppose qu'un régime quasi-stationnaire peut s'établir dans un temps suffisamment court pour que θ et h_E restent voisins de 0, la résolution de :

$$D_h \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \lambda_h \cdot h = 0 \quad (44)$$

avec les conditions à la limite :

$$x=0 : J_0 = \rho_{vs} \frac{D_0}{E'} [h'_a - h(0)] = - \rho_{vs} D_h \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{x=0}$$

$$x=L : J = 0 \quad \frac{\partial h}{\partial x} = 0$$

est élémentaire :

$$h = \frac{h'_a}{(e^{-2\omega L} + 1) + \frac{D_h E' \omega}{D_0} (1 - 2e^{-2\omega L})} \cdot (e^{\omega(x-2L)} + e^{-\omega x}) \quad (45)$$

avec

$$\omega = \sqrt{\frac{\lambda_h}{D_h}}$$

La simulation a été réalisée dans les conditions suivantes :

$$T = 0^\circ\text{C} \quad h'_a = 0,5 \quad \rho_{vs} = 0,1 \text{ kg/m}^3 \quad D_0 = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E' = 1 \text{ cm} \quad L = 1 \text{ cm} \quad D_h = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \lambda_h = 3,6 \text{ heure}^{-1}$$

L'isotherme de sorption est le même que pour la simulation précédente.

Sur la figure A.22, on a représenté la solution (45), quelques points du profil simulé à $t = 0,01$ heure où le régime stationnaire n'est pas atteint et des profils pratiquement confondus obtenus pour $t > 0,5$ heure environ, heure à laquelle la plus grande teneur en eau est inférieure à $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

c) Hypothèse d'équilibre, gradient thermique exponentiel, régime stationnaire

En présence d'un gradient de température, les équations possèdent une solution rigoureusement stationnaire telle qu'en tout point les flux J^h dû au gradient de l'humidité relative et J^{th} dû au gradient de température se compensent exactement. En particulier à l'origine $x = 0$, le flux entrant J_0 est nul et (3) implique $h(0,t) = h'_a$.

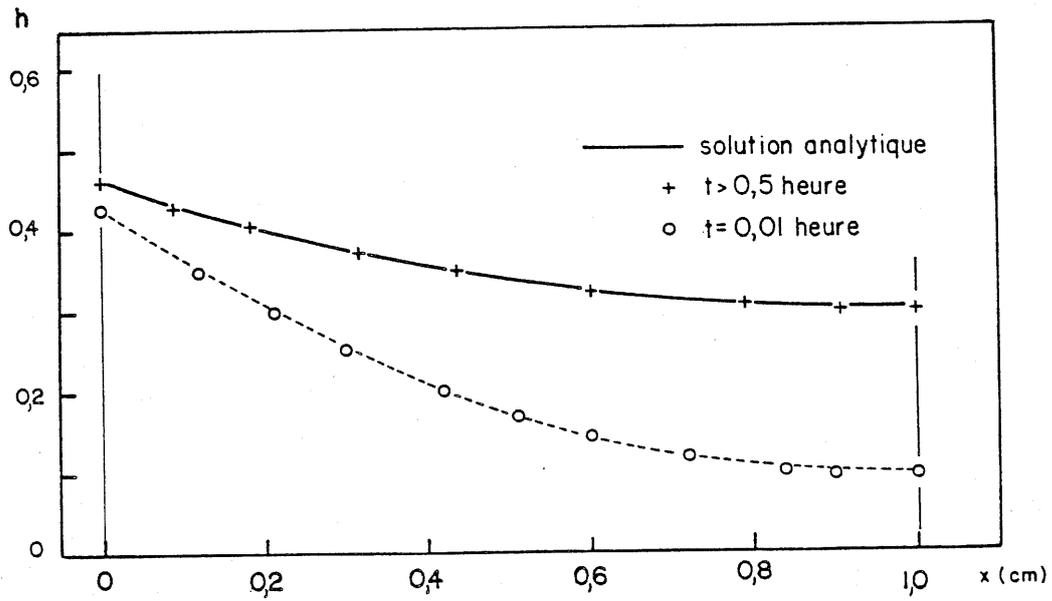


Figure A.22 : VALIDATION DU PROGRAMME DE CALCUL. Non équilibre local, régime stationnaire.

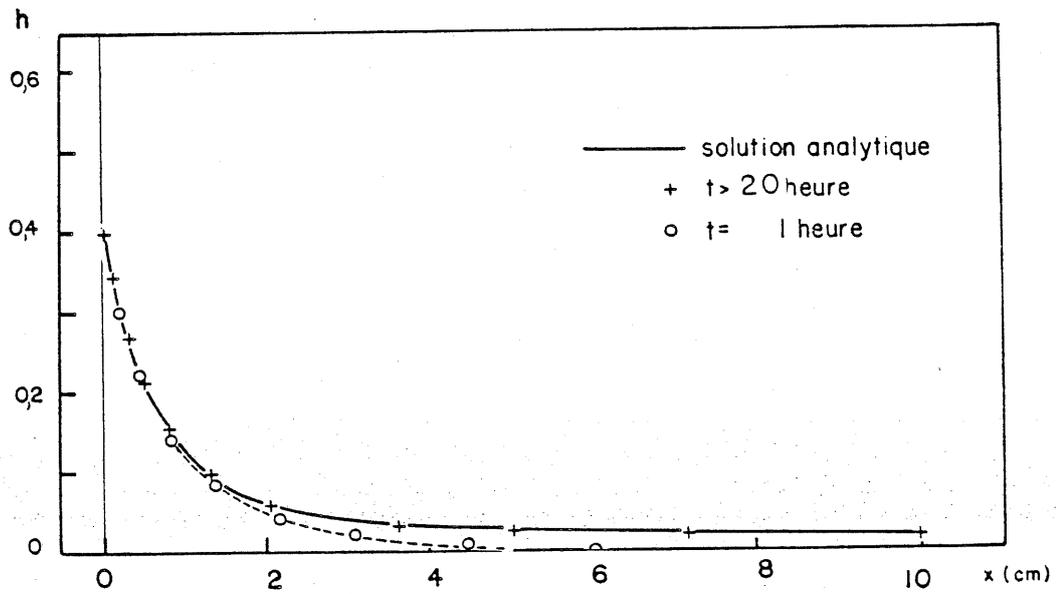


Figure A.23 : VALIDATION DU PROGRAMME DE CALCUL. Equilibre local, avec gradient de température, régime stationnaire.

En faisant les mêmes hypothèses qu'en a) sur D_h , on peut écrire, d'après (1) et (38) :

$$-\rho_{Vs} D_h \frac{\partial h}{\partial x} - \rho_{Vs} \mathcal{Y} D_h \cdot h \alpha \frac{dT}{dx} = 0$$

ou :

$$-\frac{\partial h}{\partial x} - \mathcal{Y} h \alpha \frac{dT}{dx} = 0 \quad (46)$$

Le gradient de température ayant la forme donnée par (36) et (37) est constant dans le temps dès lors que $h(0,t)$ a atteint sa valeur de régime stationnaire, h'_a . (46) possède alors la solution exacte :

$$h = h'_a \exp \left[\mathcal{Y} \alpha b \left(e^{-\frac{x}{b}} - 1 \right) \cdot \rho \right] \quad (47)$$

La simulation de validation a été menée avec les mêmes valeurs des paramètres qu'en a) et de plus :

$$\mathcal{Y} = 3 \quad \alpha = 0,05 \text{ (}^\circ\text{K)}^{-1} \quad b = 2 \text{ cm}$$

$$\rho = 10^\circ\text{C/cm} \quad q = 10^\circ\text{C/cm}$$

La figure A.23 montre des points des profils de h simulés à $t = 1$ heure, où le régime stationnaire n'est pas atteint, et des profils pratiquement confondus obtenus au delà de $t = 20$ heures, comparés à la solution exacte (47).

A N N E X E X I

EVALUATION DU COEFFICIENT DE CONDENSATION A PARTIR DE L'EXPERIENCE

Comme nous l'avons indiqué au chapitre V (5.2), les données issues des expériences d'humidification par condensation ne permettent pas d'évaluer à la fois le coefficient de diffusion D_h et le coefficient de condensation λ_h . Pour évaluer ce dernier, et étudier les facteurs qui influent sur lui, il est nécessaire de se fixer une évolution $D_h(\theta)$. Dès lors, la méthode consiste à calculer le flux en tout point et en tout instant, comme on l'a indiqué (chap. V, 4.1) :

$$J(x,t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_x^L \rho_L \theta(\xi,t) d\xi \quad (1)$$

En particulier, on peut calculer le flux à l'origine $J(0,t) = J_0$. Appliquant la condition d'interface (V.6) :

$$J_0 = \frac{D_0 \rho_{vs}}{E'} \cdot (h'_a - h_0) \quad (2)$$

on a accès à $h_0 = h(0,t)$, dès lors qu'on a adopté des valeurs pour h'_a et E' . L'humidité relative en tout point et en tout instant se calcule alors à partir de l'équation de diffusion (III.37) par intégration à un instant donné :

$$h(x,t) = h(0,t) - \int_0^x \frac{J(\xi,t)}{\rho_{vs} D_h(\theta)} \cdot d\xi \quad (3)$$

où $J(\xi,t)$ est obtenu par (1), $h(0,t)$ par (2), et $D_h(\theta)$ résulte de la valeur mesurée de $\theta(\xi,t)$.

Le taux de condensation se déduit de la mesure de θ , à tout instant et en tout point :

$$\mathcal{C} = \rho_L \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (4)$$

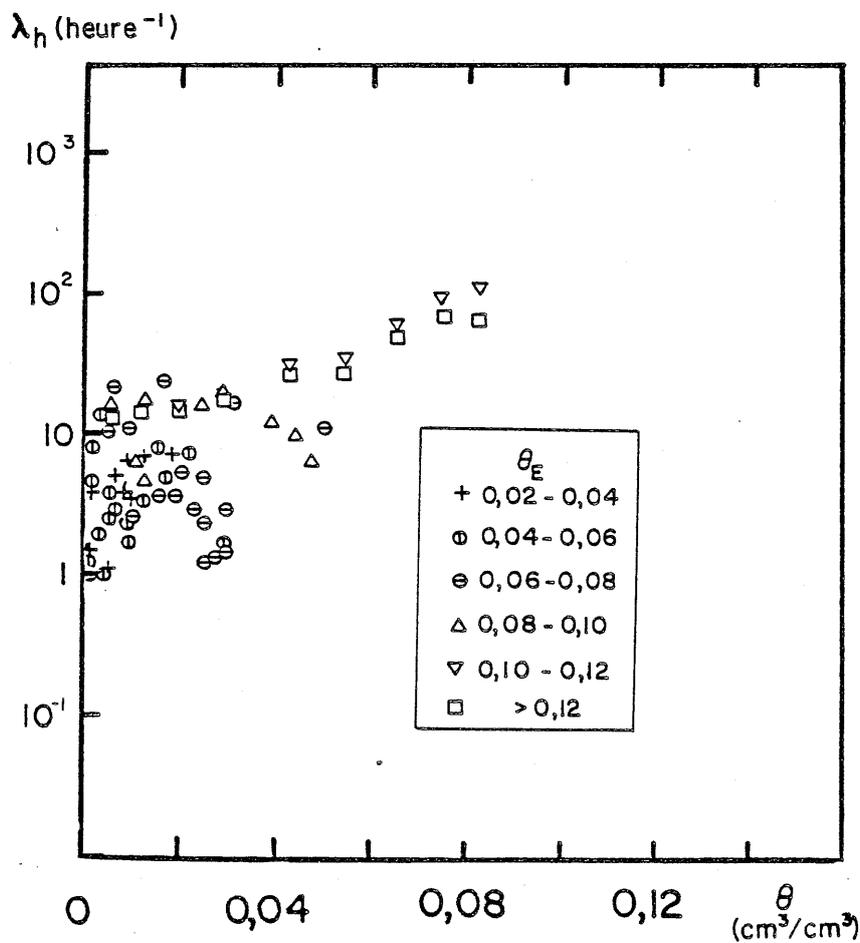


Figure A.24 : ESTIMATION DU COEFFICIENT λ_h A PARTIR DE L'EXPERIENCE.

L'humidité relative d'équilibre $h_E(\theta)$ se déduit également de la mesure de θ . On est ainsi en possession de tous les éléments pour tirer λ_h de la loi de condensation (III.42) :

$$\lambda_h = \frac{c}{\rho_{Vs} [h - h_E(\theta)]} \quad (5)$$

La figure A.24 donne un exemple des valeurs de λ_h obtenues par cette procédure, appliquée à un essai à 30°C avec l'hypothèse d'un coefficient de diffusion D_h constant de 10^{-2} cm²/s. Le coefficient λ_h est présenté comme fonction de la teneur en eau, avec comme paramètre la valeur $\theta_E(h)$ qui indique l'humidité relative. Des points correspondants à $\theta_E < 0,06$ cm³/cm³, on ne peut tirer mieux qu'une moyenne globale du coefficient λ_h . Lorsque l'humidité relative est importante ($\theta_E > 0,08$) une évolution exponentielle de λ_h avec la teneur en eau se dégage.

Ces observations ont contribué à nous faire adopter la formulation finale du coefficient λ_h (chap. V, 5.3, c).

Il ne faut cependant pas perdre de vue le caractère précaire des informations ainsi obtenues sur les variations de λ_h . La valeur moyenne calculée pour les faibles humidités relatives est essentiellement liée au choix du coefficient D_h . L'évolution dégagée en fonction de la teneur en eau, pour les fortes humidités relatives repose quant à elle sur un nombre très réduit de points de mesure au voisinage de l'origine.

En réalité, c'est plutôt la pratique des simulations numériques, et les nombreuses tentatives faites avec d'autres formulations du coefficient λ_h ainsi que les éléments exposés au chapitre V (5.3) qui nous ont conduit à la formulation retenue.

B I B L I O G R A P H I E

PHYSIQUE GENERALE

- 1 - BRUHAT G., Cours de Physique Générale. Thermodynamique (Masson ed. 1968)
- 2 - BARROW G.M., Physical Chemistry, Mc Graw Hill

THEORIE DE L'ADSORPTION

- 3 - GREGG S.J., SING K.S.W., Adsorption, surface area and porosity. 2^d ed. Academic Press (1982)
- 4 - DE BOER J.H., The dynamical character of adsorption. Clarendon press-Oxford - 1968.
- 5 - LANGMUIR I., J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- 6 - BRUNAUER S., EMMET P.H., TELLER E., Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc. Vol. 60, p 309 (1938).
- 7 - DE BOER J.H., ZWIKKER C., Adsorption als Folge von Polarisation. Z. Physik. Chem. 83, p 407 (1929).
- 8 - BRADLEY R.S., Phil. Mag. 11, p 449 (1931).
- 9 - BRADLEY R.S. Polymolecular adsorbed films. Part. I. J. Chem. Soc. (1936) p 1467.
- 10 - BRADLEY R.S. Polymolecular adsorbed films, part II. Ibid. p. 1799.
- 11 - HALSEY G., Physical adsorption on non-uniform surfaces. J. of Chem. Phys. Vol. 16, n° 10 (1948).

ADSORPTION D'EAU

- 12 - KIJNE J.W., On the interaction of water molecules and montmorillonite surface. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol. 33, p. 540 (1969).
- 13 - DAWSON P.T., The transition between localized and condensed layers in the adsorption of water vapor on to titania. J. Phys. Chem., 71, n° 4, p. 838 (1967).
- 14 - FRIPIAT J.J., DONDEYNE P., Hydratation de la kaolinite. J. Chim. Phys. 57, p 543, (1960).
- 15 - ROUSSEAU J.M., WARKENTIN B.P., Surface properties and forces holding water in allophane soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, p 446, (1976).

STRUCTURE POREUSE, POROSIMETRIE

- 16 - DULLIEN F.A.L., Porous Media : Fluid Transport and Pore structure (Academic Press, N.Y., 1979).
- 17 - EVERETT D.H., STONE F.S., Structure and Properties of Porous Materials Eds. Butterworths. Londres (1958)
- 18 - FLOOD E.A., The Solid-Gas Interface Marcel-Dekker. N.Y. (1967)
- 19 - Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface. (Rouguerol J, Sing K.S.W. ed.) Elsevier Scientific Publishing Company (1982).
- 20 - SILLS I.D., AYLMOORE L.A.G., QUIRK J.P., A comparison between Mercury injection and Nitrogen Sorption as Method of Determining Pore Size Distributions. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. Vol. 37 (1973)
- 21 - ROQUES M. Thèse de Docteur ès Sciences. Institut national polytechnique de Lorraine. (Nancy (1974)).
- 22 - ALVAREZ R., ROQUES M., MOLLEYRE J.F., Caracterisation de una estructura porosa. Afinidad XLII n° 395.
- 23 - DULLIEN F.A.L., DHAWAN G.K., J. Colloid Interface Sci. 47, 337 (1974)
- 24 - DULLIEN F.A.L., DHAWAN G.K., J. Colloid Interface Sci. 52, 129 (1975)

CAPILLARITE, ISOTHERMES DE SORPTION, HYSTERESIS

- 25 - DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A., EVERETT D.H., Surface Tension and Adsorption. Longmans, London (1966).
- 26 - MAUGIS D., Mécanique et thermodynamique de la phase superficielle, Cahiers du Groupe Français de Rhéologie. Tome V, n° 5 (1980)
- 27 - BAZANT Z.P., Thermodynamics of interacting continua with surface and creep analysis of concrete structures. Nuclear engineering and Design 20, p 477-505 (1972).
- 28 - BARRETT, E.P., JOYNER L.G. and HALENDA P.H., J; Amer. Chem. Soc. 73, 373.(1951)
- 29 - KARNAUKHOV A.P., KISELEV A.V., Russ J. Phys. Chem. 34, (1960) 1019.
- 30 - COHAN L.H., J. Amer. Chem. Soc. 60, 433 (1938).
- 31 - INNES W.B. Use of a parallel plate model in calculation of pore size distribution. Anal. Chem. Vol. 29, n° 7, p 1069 (1957).
- 32 - BONNETAIN L., GINOUX J.L., Influence de la surface externe aux pores sur la détermination du spectre de méso-adsorption à partir des isothermes d'adsorption. in [19]
- 33 - KORNHAUSER I., Histeresis y barrido en adsorption fisica. Thèse Universidad Autonoma Metropolitana Mexico (1983).

- 34 - MAYAGOITIA V., KORNHAUSER I., Pore network interactions in ascending processes relative to capillary condensation. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1985.
- 35 - MAYAGOITIA V., KORNHAUSER I., In RILEM/LNR Int. Symp. Principles and Applications of Pore Structural Characterisation. Milan, 1983. (The Chemical Society, London).
- 36 - EVERETT D.H. in (18)
- 37 - POULOVASSILIS A., TZIMAS E., The hysteresis in the relation-ship between hydraulic conductivity and soil water content. Soil Science, Vol. 120, n° 5, 327-331 (1975).
- 38 - THONY J.L., Etude expérimentale des phénomènes d'hystérésis dans les écoulements en milieux poreux non saturés. Thèse de Docteur Ingénieur Université de Grenoble (1970).

PROPRIETES ET STRUCTURE DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

- 39 - POWERS T.C., in Proc. 4th Int. Symposium on the Chemistry of Cement. Washington (1962).
- 40 - VAN MINNEN J., VOS B.H., TAMMES E., Institute T.N.O. for Building Materials and Building Structures. Delft. Reports n° 11-4/23 N5 (1965), II-11/23 N5 (1966), BI-69-96/03.01.001 (1969).
- 41 - HARMATHY T.Z. Moisture sorption of building materials. National Research Council of Canada. Division of Building Research. Technical paper n° 242 (1967).
- 42 - GERTIS K., WERNER H. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton. N° 258, pp 5-36 (1976).
- 43 - HUANG C.L.D., SIANG H.H., BEST C.H., Heat and moisture transfer in concrete slabs. Int. J. Heat Mass transfer. Vol. 22, pp 257-266, (1979).
- 44 - VENUAT M., ALEXANDRE J. De la carbonatation du béton. Ciments et bétons n° 638, 639, 640, (1968, 1969).
- 45 - FAGERLUND G. Détermination of the specific surface by the BET method. Matériaux et Constructions, vol. 6, n° 33 (1973).
- 46 - ALFORD N.McN., DOUBLE D.D., Détermination of porosity in hardened cement pastes in relation to strength in [19]
- 47 - TAYLOR H. and NEWBURY D., Cem. Concr. Res. 14, 93-98 (1984).
- 48 - TAYLOR H. and NEWBURY D., Cem. Concr. Res. 14, 565-73 (1984).
- 49 - JENNINGS H. and PRATT P., J. Matls. Sci. 15, 250-53 (1980).
- 50 - KNAB L., WALKER H., CLIFTON J. and FULLER E., Cem. Concr. Res. 14, 339-41 (1984).

- 51 - PARROTT L., PATEL R., KILLOH D. and JENNINGS H., J. Am. Ceramic Soc. 67, 233-37 (1984).
- 52 - DAIAN J.F., La relation potentiel teneur en eau d'un mortier de ciment normal (Groupe universitaire de Thermique, 1984).
- 53 - LAFUMA H. in La technique de l'ingénieur A2030.
- 54 - DURIEZ M., Ibid, C 332.

TRANSFERTS : OUVRAGES GENERAUX

- 55 - BAVER L.D. Soil Physics (John Wiley and Sons ed. 1963).
- 56 - HILLEL D. Fundamentals of Soil Physics (Academic Press, 1980).

Rappel : [16]

- 57 - SCHEIDEGGER A.E. The Physics of flow in Porous Media (University of Toronto Press, 1963).

DIFFUSION DE VAPEUR

- 58 - PRESENT R.D., Kinetic theory of gases. Mc. Graw Hill, New York (1958).
- 59 - CHAPMAN S., COWLING T.G., The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press. London (1970).
- 60 - BHATNAGAR P.L., GROSS E.P., KROOK M., A model for collision processes in gases. Phys. rev. 94 (1954).
- 61 - GRAD H., The profile of a steady plane shock wave. Communications of pure and applied mathematics 5 (1952).
- 62 - MASON E.A., MALINAUSKAS A.P., EVANS III R.B., Flow and diffusion of gases in porous media. The journal of chemical physics 46 (1967).
- 63 - GERTIS K., WOLFSEHER U., Isothermer gastransport in porosen stoffen aus gas kinetischer sicht. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton n° 258 (1976).
- 64 - DE VRIES D.A., KRUGER A.J., On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air. Colloques internt. du CNRS n° 160 : Phénomènes de transport avec changement de phase dans les milieux poreux ou colloïdaux. Paris 18-20 avril 1966, Editions du CNRS 61-72.

ECOULEMENTS CAPILLAIRES, PERMEABILITE

- 65 - BEAR J., ZASLAVSKY D., IRMAY S., Physical principles of water percolation and seepage. UNESCO (1968).
- 66 - RICHARDS L.A., Capillary conduction of liquid in porous medium - Physics. 1 : 318-333 (1931).
- 67 - PHILIP J.R., The concept of Diffusion applied to soil water - Proc. Nat. Acad. Sci. India, 24A, (1955).

- 68 - CHILD E.C., COLLIS GEORGE N., The Permeability of Porous Materials - Proc. Roy. Soc. London 201 A. (1950)
- 69 - GARDNER W.R. - Mathematics of Isothermal water Conduction in unsaturated soils. Highway, Res. Board, Spec. Rep. 40, p 79-88 (1958).
- 70 - BROOKS R.H., COREY A.T., Fluid Mechanics of Porous Media. Hydraulic characteristics of Porous Media. U.S. Dept. of Agriculture - Agricultural Research Service, Northern Plains Branch. (1961, 62).
- 71 - BROOKS R.H., COREY A.T., Hydraulic Properties of porous media. Hydrology Paper 3, Colorado State Univ. Fort Collins (March 1964).
- 72 - VACHAUD G., Contribution à l'étude des phénomènes d'écoulement en milieux poreux non-saturés. Thèse de Docteur ès-Sciences Physiques. Université de Grenoble (1968).
- 73 - MUALEM Y., A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research, vol 12, n° 3, Juin 1976.
- 74 - VAN GENUCHIEN M.Th., Calculating the hydraulic conductivity with a new closed form analytical model. Water Resources Program. (1978)
- 75 - LENORMAND R., Déplacements polyphasiques en milieu poreux sous l'influence des forces capillaires. Thèse INP Toulouse (1981).
- 76 - CONSTANTZ J., Temperature Dependence of Unsaturated Hydraulic Conductivity of two soils. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 46, 1982.
- 77 - HOPMANS J.W., DANE J.H., temperature dependence of soil hydraulic properties. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 50, 1986.
- 78 - RAHI G.S., JENSEN R.D., Effect of temperature on soil water diffusivity. Geoderma, 14, (1975).
- 79 - HARIDASAN M., JENSEN R.D., Effect of Temperature on Pressure Head-Water Content Relationship and Conductivity of two Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol. 36, 1972.

TRANSFERTS DE VAPEUR, TRANSFERT COUPLES DE MASSE ET DE CHALEUR

- 80 - PHILIP J.R., DE VRIES D.A., Moisture movement in porous materials under temperature gradients. Trans. Am. Geoph. Union 38 (222-232) (1957)
- 81 - DE VRIES D.A., The thermal conductivity of granular materials. Annexe 1952, 1. Bull. Inst. Intern. du Froid (115-131), (1952).
- 82 - DE VRIES D.A., Simultaneous transfert of heat and moisture in porous media. Trans. Am. Geo. Union, 39 (909-916). (1958).
- 83 - DE VRIES D.A., Thermal Properties of Soils - In W.R. Van Wijk (Ed.). North Holland, Amsterdam, 2nd ed. 210-235. (1963).
- 84 - DE VRIES D.A., Heat transfert in Soils. In Heat and Mass transfer in the biosphere. John Wiley et Sons. (1972).

- 85 - LUIKOV A.V., Heat and mass transfert in capillary porous bodies. Pergamon Press. Edition 1966.
- 86 - JACKSON R.D., Water vapor diffusion in relatively dry soils. (I à IV) Soil Sci. Soc. Am. Proc. Vol. 28 et 29 (1964-65).
- 87 - HAMBURGER J., Thermomigration de l'humidité en milieu poreux non saturé. Thèse de spécialité. Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1973).
- 88 - BORIES S., sur les mécanismes fondamentaux de la convection naturelle en milieu poreux. Thèse de l'Université de Toulouse (France) (1971)
- 89 - BORIES S., CRAUSSE P., HOA NGUYEN TAN, Thermomigration en milieux poreux. Etude des coefficients de diffusion capillaire. C.R. Acad. Soc. Paris ; T 285 - Septembre 1977.
- 90 - HOA NGUYEN TAN, Ecoulements non permanents dans les massifs poreux non saturés avec effet d'hysteresis. Thèse de doctorat d'Etat, INP Toulouse (1978).
- 91 - CRAUSSE P., BACON G. et BORIES S., Etude fondamentale des transferts couplés chaleur-masse en milieu poreux. Int. Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 24, N° 6, pp 991-1004 (1981).
- 92 - CRAUSSE P., Etude fondamentale des transferts couplés de chaleur et d'humidité en milieu poreux non saturé. Thèse d'Etat INP Toulouse Janvier 1982.
- 93 - BORIES S., BACON G., MONFERRAN, Influence de la teneur en eau et de la température sur la conductivité thermique des milieux poreux non saturés. 7ième Symposium International AIRH 1980.
- THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLES, TRANSFERTS HORS EQUILIBRE, CHANGEMENT DE PHASE
- 94 - DE GROOT S.R., MAZUR P., Non equilibrium thermodynamics, North Holland Publishing Company. Amsterdam - London 1969.
- 95 - ECKERT E.R.G., Heat and mass transfer: Series in Mechanical Engineering McGRAW-HILL, New York (1959).
- 96 - CARY J.W., TAYLOR S.A., The interaction of the simultaneous diffusions of heat and water vapour. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26 (413-416) (1962)
- 97 - CARY J.W., Soil moisture transport due to thermal gradients : practical aspects. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 30 (428-433) (1966).
- 98 - MARLE C. - Applications des méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles à l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux. Colloques RILEM, Paris 8-10 Avril 1964, Bulletin RILEM, Nouvelle Série n° 29, 107-117 (1965).
- 99 - BENET J.C., JOUANNA P., Relation phénoménologique de changement de phase de l'eau dans un milieu poreux. Verification expérimentale et mesure du coefficient phénoménologique. Communication présentée au 7ième Symposium Int. de l'AIRH-Toulouse, 26-28 août 1980, ch. 1, p. 9 (1980)

- 100 - BENET J.C., Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase. Thèse de Doctorat ès Sciences (USTL Montpellier, 1981).

MACROSCOPISTION

- 101 - WHITAKER S. in Flow in porous media. (R. Nunga ed., Am. Chem. Soc. 1970).
- 102 - RYAN D., CARBONELL R.G., WHITAKER S., A theory of Diffusion and Reaction in Porous Media
AICHE N° 202 Vol. 77 (1981).
- 103 - WHITAKER S., Transport processes with heterogeneous Reaction 25th Conicet Anniversary Reactor Design Conference. Santa Fe (Argentina) (1983).
- 104 - BEAR J., BACHMAT Y., Transport phenomena in porous Media. Basic equations in Fundamentals of transport phenomena in Porous media. (Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 1984).
- 105 - CARBONELL R.G., WHITAKER S., Heat and Mass Transfer in Porous Media (ibid).

RESEAUX POREUX, PERCOLATION

- 106 - MARLE C.M., Ecoulements monophasiques en milieu poreux, Rev. Inst. Fr. Petrol. 22, 1471-1509, 1967.
- 107 - GOLDEN J.M., Percolation theory and models of unsaturated porous media, Water Resour. Res., 16, 201-209, (1980)
- 108 - STAUFFER D., Scaling theory of percolation cluster, Physics Reports, 54, 1-74, (1979)
- 109 - DE GENNES P.G. et GUYON E., Lois générales pour l'injection d'un fluide dans un milieu poreux aléatoire, J. de Meca. 17, 403-432, 1978.
- 110 - CHATZIS I. et DULLIEN F.A.L., Mise en oeuvre de la théorie de la percolation pour modéliser le drainage des milieux poreux et la perméabilité relative au liquide non mouillant injecté, Rev. de l'Inst. Français du Petr., 17, 183-205, 1982.
- 111 - BAVEYE P. and SPOSITO G. The operational significance of the continuum hypothesis in the theory of water movement through soils and aquifers, Water Resour. Res. 20, 521-530, 1984.

TRANSFERTS DANS LES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

- 112 - VAN DER KOOI, Moisture transport in cellular concrete roofs Thèse Eindhoven, Univ. of Technology Waltman Delft 1971.
- 113 - BOMBERG M., Moisture flow through porous building materials. Thèse Lund Suède 1973.

- 114 - LOWE I.R.G., HUGHES B.P., WALKER J., The diffusion of water in concrete at 30°C. Cement and concrete Research. Vol. 1 (1971).
- 115 - BAZANT Z.P., THONGUTAAI W., Pore pressure and Drying of concrete at High Temperature. J. of the Engineering Mechanics Division, ASCE, Vol. 104, n° EM5 (1978).
- 116 - GERTIS K., KIESSL K., Isothermer Feuchte transport in porosem Baustoffen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton., n° 258 (1976).
- 117 - WERNER H., GERTIS K., Energitische Koppling von Feuchte und Wärmeubert-ragung an Aussenflächen. Institut für Bau physik des Franhofer Gesellschaft.
- 118 - KIESSL K., Thèse de Docteur-Ingénieur (Essen 1983).
- 119 - SPEIDEL K., Diffusion et condensation de vapeur d'eau dans le bâtiment (PYC edition, Paris, 1983).
- 120 - C.S.T.B. Diffusion de vapeur au travers des parois. Condensation Vol II.
- 121 - BELLEUDY Ph., Caractérisation des coefficients de transfert de chaleur et de masse d'un mortier et d'un sol. Thèse de Docteur-Ingénieur. (Grenoble, 1981).
- 122 - DAIAN J.F., ATP Thermique du Bâtiment. Rapport final (1985).
- 123 - ARGIRIOU A., Etude expérimentale de la diffusion isotherme d'eau dans un mortier de ciment. Mémoire de D.E.A. INP Grenoble (1984).
- 124 - PERRIN B., FOURES J.C., JAVELAS R., Détermination du coefficient de diffusion isotherme de l'humidité dans des matériaux de construction. Mat.et construction Vol. 16 N° 91 (1983).
- 125 - PERRIN B., Etude des transferts couplés de chaleur et de masse dans des matériaux poreux consolidés non saturés utilisés en génie civil. Thèse de Doctorat ès Sciences (Toulouse, 1985).
- 126 - DAIAN J.F., ARGIRIOU A., Etude expérimentale du transfert isotherme d'humidité dans un mortier de ciment. EUROMECH 194, INP Lorraine (1985).

DIVERS

- 127 - BRUTSAERT W.H., Evaporation in the Atmosphere (D. Riedel Publishing company, Boston).
- 128 - VAUCLIN M., Modélisation des transferts de masse et de chaleur entre le sol et l'atmosphère. J. Rech. Atmos. Vol. 12, N° 23, (135-142) (1978)
- 129 - CARSLAW H.S., JAEGER C., Conduction of heat in Solids. Oxford University Press. New-York. (1959)

- 130 - VAUCLIN M., HAVERKAMP R., VACHAUD G., Résolution numérique d'une équation de diffusion non-linéaire. Application à l'infiltration de l'eau dans les sols non-saturés. Presses Universitaires de Grenoble (1979).
- 131 - GAUDET J.P., Transfert d'eau et de soluté dans les sols non-saturés. Mesures et simulation. Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Université de Grenoble (1978).
- 132 - WAKIL M., Role de la phase gazeuse dans l'infiltration et le drainage d'une colonne de sol stratifiée. Thèse de Docteur ès Sciences. (Grenoble 1972).
- 133 - TOUMA J., Etude critique de la caractérisation hydrodynamique des sols non saturés. Thèse de Docteur ès Sciences (Grenoble, 1984).
- 134 - BOULIER J.F., Modélisation stochastique de l'infiltration en milieux poreux non uniformes. Thèse de Doctorat (Grenoble 1985).
- 135 - ANDERSSON J., SHAPIRO A.M., Stochastic analysis of one dimensional steady-state unsaturated flow. Water Resource Research vol. 19, n° 1 (1983).
- 136 - YEH J.T.C., GELHAR L.W., GUTJAHR A.L., Stochastic analysis of unsaturated flow in heterogeneous soils. Water Resource Research. Vol. 21 N° 4 (1985).
- 137 - LOW Ph.F., Nature and properties of water in Montmorillonite-water systems. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 43, pp 651-658, (1979).
- 138 - LOW Ph. F., Viscosity of Inter layer water in Montmorillonite. Soil. Sci. Soc. Am. J., vol 40, pp 500-504, (1976).
- 139 - BRUGGEMAN D.A.G., Ann. Phys. Lpz (5), 24, 636 (1935)
- 140 - REYNOLDS J.A., HOUGH J.M., Formulae for dielectric constant of mixtures Proc. Phys. Soc. B. Vol. 70 (1957).
- 141 - LANG A.R.G. Osmotic coefficients and water potentials of sodium chloride solutions from 0° to 40°. Aust. J. Chem. 20.2017-2023 (1967).
- 142 - NOREL G., Etude des milieux poreux par absorption d'un rayonnement X ou gamma émis par une source radioactive. Thèse de Doctorat ès Sciences Appliquées. Faculté des Sciences - PARIS (1965).
- 143 - DAÏAN J.F., DERRIEN F., Mesure de la teneur en eau et détermination de la diffusivité hydrique de matériaux de construction au moyen de la gammamétrie. (Groupe Universitaire de Thermique, 1984).
- 144 - AUDIBERT S.: Détermination des caractéristiques thermocinétiques des milieux poreux. Analyse théorique, mesures et résultats. Thèse Grenoble, 1985.
- 145 - MOREAU R. Cours de transferts thermiques. (INPG Grenoble, 1975).

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT D'ETAT

Vu les dispositions de l'Article 5 de l'Arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de Monsieur CHARUEL.....

Monsieur VACHAUD.....

Monsieur BORIES.....

Monsieur DAIAN Jean François..... est autorisé à
présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à Grenoble, le 4 novembre 1986

Le Président de l'I.N.P.G.

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,

Le Président de l'U.S.T.M.G.


M. TANCHE





P O S T - S C R I P T U M .

L'additif qu'on va parcourir fut joint dans un laps d'huit à dix jours suivant la sanction du rapport qu'on a lu. Du jury qui m'honora il fut inconnu, nul n'y donna son aval. L'inspiration d'un si vain ajout s'offrit à moi, lisant, durant la composition du bouquin qu'on a dans sa main, un distrayant roman du au stylo d'un original. Il faut qu'ici son nom soit tu. La loi d'airain dont j'ai fait choix m'y contraint. Il composa, quant à lui, souscrivant audit diktat, non pas trois, mais vingt plus dix, fois dix , plus trois fois trois, plus trois, soit un imposant total d'ahurissants folios, vingt fois plus fins, vingt fois moins vains. (x)

(x) Georges PEREC. La disparition. (Denoël, ed. , 312 pages, plus annexes non conformes)

L ' O B S C U R M A N U S C R I T D I S P A R U

A la façon d'un adroit scribouillard qui, las!, fut pris par la mort

Au jour un du mois d'avril trois mil vingt cinq, on trouva, sous d'abondants gravats, au campus croulant qui fut jadis sis dans un profond val au bas du massif alpin, au point dit Saint-Martin, un manuscrit dont nos savants font grand cas. L'initial folio portait l'obscur scriptum suivant:

Th s pr s nt par J. François DAIAN pour obt nir
l grad d doct ur n sci nc s physiqu

PROC SSUS D COND NSATION T D TRANSF RT D' AU DANS UN MAT RIAU
M SO T MACROPOR UX. TUD XP RIM NTAL DU MORTI R D CIM NT.

dont on donna la traduction qui suit, qu'on croit ad hoc:

Rapport soumis par J. François DAIAN
pour qu'il soit promu au rang doctoral

AINSI VA LA MIGRATION DU PLUS BANAL HUMIDIFIANT QUI SOIT
DANS L'INFINI PORAL DONT SONT FAITS NOS MURS.

Puis moult mots savants ainsi qu'abstraites croquis, aux trois quarts obscurcis, dont on tira jusqu'ici un profit nul. Il apparait, au vu du discours qui survit aujourd'hui à la corrosion, qu'il traitait du confort dans l'habitat, ou d'inconfort, parlant du froid qui suivait l'humidification, l'imbibition, l'invasion, ou l'inondation du mur qui formait la maison d'alors.

Si nous ignorons l'impact du rapport sur la praxis du corps savant d'antan, on sait tout du jour non banal où il fut soumis au jury ainsi qu'à un public un brin distrait. L'information nous parvint par la narration d'un ami du candidat, qu'on trouva aussi non loin du manuscrit.

Tout s'annonçait fort au point, mais, lorsqu'apparut l'inouï candidat, on vit qu'il n'avait point, dans sa distraction, clos sa "bragait". Il faut qu'ici soit dit à qui nous lit qu'on portait alors l'habit dit "pantalon" qui comportait l'incision qu'on nommait jadis "bragait" (ou un mot approchant, aujourd'hui chu dans l'oubli). Lorsqu'on paraissait sans avoir clos sa

bragait, on provoquait à coup sûr un chahut sans fin dans l'impoli public. Or l'impair fut commis par Daïan (Pardaillan, ha! ha!, hi! hi! ... Tout lisant instruit aura saisi l'allusion). Ainsi naquit un gai tohu-bohu qu'on calma non sans mal.

Ayant clos son pantalon, l'insoumis postulant fit ouïr sa voix. Dans l'amphi, au plus haut, trônait son fils qu'on surnommait Fabs. L'incongru marmot lâcha, à un instant fort important du discours à son papa, un courant d'air anal qui tonna si fort qu'il fut ouï par tout un chacun. La confusion culmina: on riait, on pouffait, on tonitruait. Au jury, on contint mal son irritation. On vida l'amphi, optant pour un huis clos.

Quand fut aplani l'impoli brouhaha, on poursuivit. Mais à la fin, un mauvais plaisant introduisit dans l'amphi un cabot qui n'y pouvait mais, dont l'irruption provoqua grand bruit. On parvint, non sans mal, à sortir l'animal, puis, fort las, on continua. Quand l'insatisfait candidat mit un point final à son oraison, tout participant au jury y alla d'un long propos, afin qu'on comprît qu'il avait tout compris.

On proclama pour finir la sanction, mais à l'instant fatal, un malotru s'illustra, s'imaginant fin, hurlant non sans aplomb du fond du couloir: "A poil! A poil! Daïan à poil!"

Nonobstant la confusion qui suivit, on invita nos participants à un grailou où on consumma un vin qu'on produisait jadis non loin au sud du pays qui avait nom Laon. L'oubli a aujourd'hui noirci son nom, mais on sait qu'il plaisait fort alors. Son flacon, quand on ôtait son bouchon, produisait un son tonnante qui ravissait nos humains d'antan. Indiquons qu'alors, l'us voulait qu'on bût moult canons à l'occasion d'un si grand instant.

Plus d'un individu abusa dudit divin vin, puis sortit du hall, abasourdi par l'alcool, titubant. Un participant au jury, quasi noir, tomba non sans fracas, au sortir du hall, dans un trou qui fut fait là au cours d'importuns travaux. Non sans mal, on l'aida à sortir, intact, pot inouï, du fond.

Daïan força lui aussi sur la boisson, qui fit tantôt bouillir son sang. Fou d'irritation, il s'acharna sur l'idiot qui avait fort compromis son propos par un cri du plus mauvais goût. Bondissant sur lui, il voulut l'occir d'un mauvais coup du poing. Non sans sang-froid, un ami s'opposa fort à propos au sot forfait qui allait s'accomplir. Ainsi tout put finir dans la paix.

Nonobstant la narration qu'on a lu, ainsi qu'on l'a dit, nos ignorons toujours à quoi fut bon l'imposant rapport, qui fut l'occasion du brillant forum où l'on vit tant d'adroits savants unis là par la soif d'un savoir aujourd'hui inconnu.

THESE de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

Titre de l'ouvrage :

**PROCESSUS DE CONDENSATION ET
DE TRANSFERT D'EAU DANS
UN MATÉRIAU MÉSO ET MACROPOREUX.
Étude expérimentale du mortier de ciment**

Nom de l'auteur : Jean-François DAÍAN

Établissement : Université Scientifique, Technologique et
Médicale de Grenoble ; Institut National Polytechnique de
Grenoble

RÉSUMÉ

La condensation à l'équilibre dans les milieux poreux met en jeu l'adsorption et la condensation capillaire. La distribution des dimensions de pores détermine le rôle de chaque phénomène. Le spectre poreux du mortier est étudié par trois méthodes comparées : injection de mercure, sorption d'azote, condensation d'eau.

Les transferts de masse isothermes résultent de la combinaison de la diffusion moléculaire et effusive de la vapeur et de l'écoulement visqueux du liquide. L'équilibre local peut être satisfait ou non.

Sur la base d'expériences d'imbibition à quatre températures, avec mesure gammamétrique de la teneur en eau, on analyse la nature des transferts dans le mortier. Le schéma de la superposition d'un flux diffusif de vapeur et d'un flux visqueux de liquide aboutit à certaines contradictions. Le coefficient de transfert expérimental peut être expliqué, aux faibles teneurs en eau, par la diffusion de vapeur dans les macropores interconnectés, et aux fortes teneurs en eau par l'écoulement visqueux du liquide dans des chemins composés de pores de toutes dimensions. Aux teneurs en eau moyennes, on propose un schéma où la phase gazeuse contient des îlots liquides intervenant par un mécanisme de condensation-évaporation avec équilibre local.

Des expériences d'humidification du mortier au contact d'air humide ventilé font apparaître un transfert considérablement plus lent qu'en imbibition. La diffusion de vapeur vers le matériau ne suffit pas à expliquer le phénomène. On conclut que les îlots liquides, sièges ici uniquement de condensation, n'interviennent pas dans le transfert, assuré par la seule diffusion gazeuse. On propose en outre un schéma de transfert hors-équilibre comportant une loi gouvernant la vitesse de condensation.

MOTS-CLÉS

Structure poreuse ; Pâte de ciment ; Adsorption d'eau ; Condensation capillaire ; Transferts de masse ; Diffusion de vapeur ; Imbibition capillaire ; Cinétique de condensation.