



HAL
open science

Modélisation chimio-mécanique de la fissuration de matériaux cimentaires : vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires

Adrien Socié

► **To cite this version:**

Adrien Socié. Modélisation chimio-mécanique de la fissuration de matériaux cimentaires : vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires. Mécanique [physics.med-ph]. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT5102 . tel-02494444

HAL Id: tel-02494444

<https://theses.hal.science/tel-02494444v1>

Submitted on 28 Feb 2020

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Mécanique et Génie Civil

École doctorale : Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche UMR5508 (LMGC)

Modélisation chimio-mécanique de la fissuration de matériaux cimentaires : vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires

Présentée par Adrien Socié

Le 20 novembre 2019

Sous la direction de Yann Monerie

Devant le jury composé de

M. Laurent Stainier, Professeur, EC-Nantes	Rapporteur
M. Stéphane Multon, Maître de conférence, HDR, Université Paul Sabatier	Rapporteur
Mme. Anna Pandolfi, Professeur, Politecnico di Milano	Examineur
M. Benoit Bary, Ingénieur-Chercheur, CEA	Examineur
M. Ignacio Carol, Professeur, Universitat Politècnica de Catalunya · BarcelonaTech	Examineur
M. Yann Monerie, Professeur, Université Montpellier	Directeur
M. Frédéric Dubois, Ingénieur de recherche, CNRS-LMGC	Encadrant
M. Frédéric Perales, Ingénieur-Chercheur, IRSN	Encadrant
M. Mejdj Neji, Ingénieur-Chercheur, IRSN	Membre invité
M. Naman Recho, Professeur émérite, Université Clermont-Auvergne (Institut B. Pascal)	Membre invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

C'est ce que nous pensons déjà connaître qui nous empêche souvent d'apprendre. Le bon sens est l'ensemble des préjugés acquis par un individu avant l'âge de dix-huit [ou bien huit ?] ans.

La chose la plus importante est de ne pas s'arrêter de s'interroger après cet âge.

La curiosité a sa propre raison d'exister.

[Gromov 12]

Remerciements

Ce manuscrit retranscrit trois années de recherche effectuées entre le Laboratoire Mécanique et Génie Civil (LMGC), et l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), les deux instituts étant reliés par le laboratoire MIST¹. Il n'aurait pas existé sans le financement de l'IRSN : je les en remercie d'autant plus qu'ils m'ont donné une grande liberté dans la conduite de mes travaux, me permettant de réaliser un projet qui me corresponde réellement.

Je remercie l'ensemble de mes encadrants qui m'ont guidé durant ces trois années de thèse. Ils ont su canaliser ma curiosité sans la brider, m'initier au monde de la recherche qui est maintenant le mien, et me former sur différents domaines pour répondre à mon envie de croiser les connaissances. Ma reconnaissance est toute particulière sur ce dernier point, ils m'ont permis de travailler sans restriction sur des thématiques parfois éloignées de leurs sujets d'expertises. Mes compétences actuelles en micromécanique, en mathématique appliquée et en programmation sont en grande partie issues de leurs enseignements. Je les remercie également pour leurs grandes qualités humaines, pour leur constante disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés et pour l'incroyable confiance qu'ils m'ont accordée. Si je résume en une phrase l'impact qu'a eu chacun des encadrants je dirais :

- Frédéric Dubois a su, par ses nombreuses anecdotes, me montrer les chercheurs derrière les travaux scientifiques,
- Frédéric Perales a été présent à chaque instant de la thèse pour m'accompagner sur la résolution de problèmes autant scientifiques qu'humains. Il m'a notamment appris à séparer la modélisation des phénomènes physiques, des choix d'intégrations et la résolution numérique,
- Yann Monerie m'a appris la rigueur et m'a poussé à avoir une curiosité scientifique aussi grande que la sienne.

Je n'aurai pas pu souhaiter une meilleure équipe autour de moi.

J'ai eu la chance que la très grande qualité de mon jury de thèse ait transformé cette soutenance en une discussion scientifique plus qu'enrichissante et passionnante ayant duré 4h. Je leur en suis particulièrement reconnaissant. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Laurent Stainier d'avoir accepté la lourde tâche de présider mon jury, ainsi que de rapporter ce manuscrit. Je remercie également Stéphane Multon d'avoir rapporté ce travail. Je suis très honoré qu'Anna Pandolfi, Benoit Bary et Ignacio Carol aient accepté d'examiner le modèle micromécanique multi-physiques mis en place.

1. MIST : Micromécanique et Intégrité des SStructure (IRSN-CNRS-Université Montpellier)

Je tiens à remercier Naman Recho, qui a été mon professeur et un soutien important dans mon parcours académique ; et Mejdi Neji, qui a été d'une grande aide dans la compréhension de la modélisation de la chimie du matériau cimentaire, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux chercheurs Alexandre Dauzères, Mejdi Neji et Scidi Souvi pour leur aide dans la mise en place de la modélisation chimique.

Il n'y a malheureusement pas assez de place me permettant d'exprimer l'ensemble de ma considération pour le soutien que j'ai reçu au cours de ces trois années auprès de mes collègues du LMGC et de l'IRSN. En quelques mots :

- Je remercie l'ensemble des membres du LMGC. Merci à Mouad Jebli pour toutes nos discussions sur le matériau cimentaire. Je remercie Jean-Claude Bénét, Saïd El Youssoufi, Frédéric Jamin, André Chrysochoss et Pascal Royer pour leurs conseils et nos échanges sur la physique des milieux poreux et les couplages multi-physique. Un remerciement particulier pour le groupe des thésards qui m'ont permis de sortir un peu "la tête de l'eau" le temps d'un repas : Félix, Julien, Fabien, Papy trung, Lo, Joffrey, Xavier, Luisa, Noémie, Nesrine, Vincent, Tala, Jonaz, Pankaj...
- Je remercie l'ensemble des membres du LPTM et l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu collaborer au sein de l'IRSN. Je tiens à remercier particulièrement Andrei Jelea (co-bureau durant 1 ans et demi) pour l'ensemble de nos discussions passionnantes ; Céline Pelissou (Maman des thésards) pour toutes ces interactions sur les thématiques génie civil et pour son soutien ; Pierre Royer pour nos conversations sur la mécanique des fluides, Raphaël Monod pour ses conseils en informatique ; et Bruno Piar pour son expertise en mathématique appliquée. Je remercie également Maxime, Duval, Franck et Nicolas pour leur soutien et leur bonne humeur au cours de ces trois années.

Le marathon qu'est toute thèse ne pourrait pas être fait sans des moments de détente. Je tiens à remercier mes chers amis du Sud : Louis, Clarisse, Agathe, Camille, Aurélie, Noé Brice, Valentin (alias bubulle), Julien, Nicolas, Duval, Maxime, Joanne, Veronica, Denis et Paulo. J'ai une attention particulière pour Noé Brice pour l'entraide et le soutien que nous nous sommes apporté pendant l'ensemble de nos années thèses.

Mais plutôt qu'un marathon, cette thèse est une course de relais. Je tiens à remercier les thésards qui m'ont précédé, Lionel et Eric, pour leurs conseils et leur bonne humeur. J'adresse mes vœux les plus chaleureux de réussite à Julie pour la suite de ces travaux !

Mes derniers mots de gratitude vont à mon entourage. Je ne saurais jamais assez remercier ma famille, ma belle-famille, et surtout mes parents pour leur soutien inconditionnel au cours de toutes ces années d'études.

Je ne pourrais terminer cette liste sans un mot particulier à ma femme Laura. Elle est ma plus grande source d'inspiration et mon meilleur soutien.

Table des Matières

Introduction	11
I État de l'art sur la dégradation du béton traitant des réactions sulfatiques	15
1 Microstructure du béton	17
1.1 Microstructure de la pâte de ciment	19
1.2 Microstructure du béton	28
1.3 Conclusion	32
2 Phénoménologies des Réactions Sulfatiques	35
2.1 Introduction des réactions sulfatiques	37
2.2 Rôle de la thermodynamique de précipitation d'ettringite	46
2.3 Rôle de la microstructure	52
2.4 Conclusion	56
3 Modélisation des réactions sulfatiques	57
3.1 Physique d'un milieu poreux fissuré	59
3.2 Réactions sulfatiques	69
3.3 Synthèse des modèles	83
4 Synthèse de l'état de l'art	87
II Modélisation chimio-mécanique d'un milieu poreux fissuré	89
5 Une approche multiphysique en milieu poreux fissuré	91
5.1 Introduction	93
5.2 Modélisation mécanique dans un milieu poreux fissuré	93
5.3 Transport réactif dans un milieu poreux fissuré	101
5.4 Synthèse de l'interaction chimio-mécanique	113
6 Résolution numérique	117
6.1 Modèle mécanique dans un milieu poreux fissuré	119
6.2 Modèle de transport réactif dans un milieu poreux fissuré	122

6.3	Poro-chimio-mécanique	131
6.4	Implémentation	135
6.5	Conclusion	136
7	Estimation des paramètres initiaux	137
7.1	Introduction	139
7.2	Estimation de la microstructure	140
7.3	Estimation des paramètres volumiques	144
7.4	Estimation des paramètres surfaciques	149
7.5	Paramètres et sources d'incertitudes du modèle	150
III	Applications	155
8	Applications modulaires	157
8.1	Estimation des propriétés volumiques	159
8.2	Poro-mécanique discontinue	169
8.3	Transport réactif	176
8.4	Conclusion	186
9	Applications : Réactions Sulfatiques Externe et Interne	187
9.1	Réaction Sulfatique Externe	189
9.2	Réaction Sulfatique Interne	202
IV	Conclusions et perspectives	217
V	Annexes	223
A	Matériau cimentaire	225
A.1	Formule de Bogue	225
A.2	Microstructure	226
B	Introduction à la thermodynamique chimique	229
C	Homogénéisation	233
C.1	Homogénéisation analytique des propriétés poro-élastiques	233
C.2	Homogénéisation analytique du coefficient de diffusion	240
C.3	Etude de l'effet du rapport e/c	241
D	Description de la résolution numérique	243
D.1	Discrétisation spatiale du problème mécanique	243
D.2	Discrétisation spatiale du problème diffusif	245

E Applications des Réactions Sulfatiques	251
E.1 Paramètres des mortiers des applications RSE	251
E.2 Estimation des coefficients de sorption de la modélisation RSI	252
Bibliographie	255

Introduction

Dans le cadre de l'extension de la durée d'exploitation des centrales nucléaires, différents travaux de recherche ont été mis en place par les principales instances du nucléaire français afin d'étudier le vieillissement de leurs composants principaux. L'accent a été mis sur les deux composants qui ne peuvent être remplacés : la cuve en acier qui contient le réacteur nucléaire et l'enceinte de confinement en béton armé qui est la troisième et l'ultime barrière de sûreté.

Les recherches portées sur l'enceinte de confinement ont mis en avant que son vieillissement est directement lié à l'évolution des propriétés du béton. Les principales pathologies entraînant la perte de précontrainte des armatures, la fissuration du matériau cimentaire et donc l'augmentation de la perméabilité de la structure sont [Granger 95] [Benboudjema 02] [Briffaut 10] [Hilaire 14] [Lefebvre 16] :

- le retrait thermique au jeune âge : la réaction d'hydratation¹ est une réaction exothermique créant une forte chaleur. Pour une structure massive, la température en peau est proche de celle à l'extérieur. Lors du refroidissement, la température à cœur est supérieure à celle en peau entraînant des gradients thermo-mécaniques et des fissurations différentielles. Le retrait thermique est considéré comme le facteur dominant de la fissuration au jeune âge [Hilaire 14]. De plus, [Hilaire 14] [Lefebvre 16] ont mis en évidence l'importance de prendre en compte les fissurations au jeune âge afin d'estimer l'évolution du confinement des enceintes,
- le retrait de dessiccation : le séchage d'une structure massive est l'un des processus pouvant affecter son confinement. La fissuration induite par les phénomènes de séchage est proche de celle obtenue par le retrait thermique. À la fin de l'hydratation, le béton est saturé en eau. Au contact de l'environnement, le béton sèche créant un gradient hydrique et des contraintes de traction en peau et des contraintes de compression en cœur. Ce phénomène entraîne une fissuration,
- le fluage du béton dû aux armatures et aux précontraintes : le béton est un matériau visco-élastique et les armatures soumettent l'ouvrage à d'importantes contraintes.

1. L'hydratation est le processus de formation de la pâte de ciment issu des réactions chimiques entre le ciment et l'eau

Depuis plusieurs années, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) s'intéresse particulièrement à l'étude des réactions de gonflement interne et de leurs apparitions éventuelles dans les bétons des enceintes nucléaires [Al Schamaa 12] [Jabbour 18]. Ainsi, le projet ODOBA² (Observatoire de Durabilité des Ouvrages en Béton Armé) a été mis en place afin d'étudier le vieillissement de structures en béton armé soumises à des réactions de gonflement d'origine interne et externe dans le cas de vieillissement réel et accéléré. Parmi les pathologies étudiées figurent les réactions sulfatiques :

- La Réaction Sulfatique Interne ou Delayed Ettringite Formation (DEF) est une pathologie endogène issue d'une exposition à des températures supérieures à 65°C au jeune âge et à un milieu à forte humidité relative. À cause d'un échauffement important durant l'hydratation du béton, une espèce solide, l'ettringite primaire, est dissoute et les ions la constituant sont en partie adsorbés par la matrice de la pâte de ciment (C-S-H). L'environnement induit le lessivage des alcalins entraînant la désorption des ions. Une fois en solution, l'ettringite précipite à nouveau.
- La Réaction Sulfatique Externe (RSE) est issue du béton en contact avec un environnement riche en sulfates. Les sulfates, une fois en solution et sous certaines conditions (humidité, quantité d'aluminate, pH ...), entraînent une précipitation abondante d'ettringite.

La précipitation abondante de cristaux d'ettringite dans les pores et dans les fissures du béton entraîne son gonflement et sa dégradation [Brunetaud 05] (cf. Figure 1). Ce réseau de fissures modifie aussi le transport des espèces chimiques impactant la cinétique de dégradation [Martin 13] [Idiart 09]. L'expansion mesurée dépend de la microstructure du béton et des conditions expérimentales (environnement chimique, humidité relative ...) [Al Schamaa 12] [El Hachem 12a].

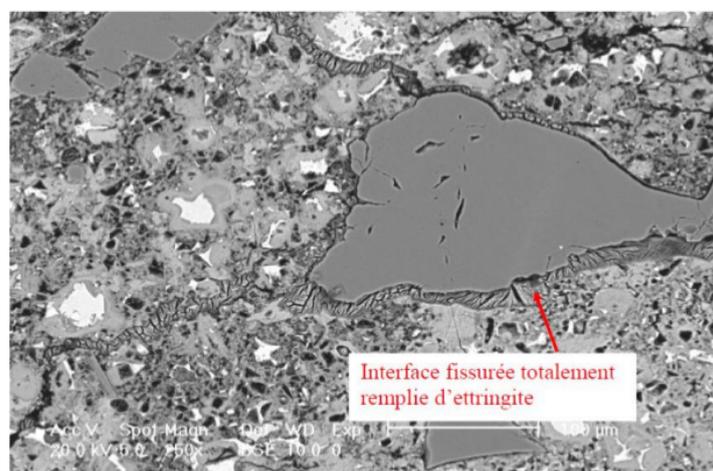


Figure 1: Béton atteint par la RSI à l'échelle mésoscopique (MEB) [Brunetaud 05].

2. <https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Organisation/Programmes/projet-ODOBA>

Afin d'estimer l'évolution de la tenue des ouvrages soumis aux réactions sulfatiques, différents modèles ont été mis en place [Martin 13] [Morenon 17a] [Cefis 16]. Ces modèles ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte le **couplage entre les processus de transport, les réactions chimiques et la réponse mécanique** du système [Idiart 09] [Martin 13] [Morenon 17a]. De plus, l'expansion du béton dépend d'un grand nombre de paramètres, dont la composition du matériau [Martin 13]. Les études à l'échelle mésoscopique (échelle d'une collection de granulats) permettent d'estimer la variabilité des comportements du matériau en fonction de sa composition [Keinde 13] [Tognevi 12].

L'objectif des présents travaux est la modélisation des Réactions Sulfatiques afin d'étudier à l'échelle mésoscopique l'évolution des propriétés d'un béton mature.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du laboratoire commun de Micromécanique et Intégrité des Structure (MIST), regroupant le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), l'Université de Montpellier et l'IRSN. Le laboratoire MIST propose une approche micromécanique pour l'étude fine de la multifissuration et de la rupture des matériaux hétérogènes en présence de couplages multiphysiques (chargement thermique, diffusion d'espèces, etc.). Cette approche est basée sur une modélisation volumique/surfacique aux éléments finis [Perales 08] : chaque maille porte un comportement durcissant et chaque frontière entre les mailles porte un comportement adoucissant lié à la fissuration. Cette méthodologie a pour l'instant été appliquée essentiellement à l'échelle micromécanique, échelle d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) [Perales 05] [Pelissou 09]. Des développements numériques ont été mis en place afin d'enrichir les couplages multiphysiques [Bichet 17] et de diminuer les temps de calcul [Delaume 17]. De plus, l'estimation des paramètres volumiques et surfaciques est basée sur des techniques d'homogénéisation analytique [Blal 13] [Haller 15], numérique [Perales 05] [Pelissou 09] et des travaux expérimentaux [Jebli 17] [Malachane 16] [Madani 15].

Les travaux présentés dans ce document reposent sur les différents travaux déjà réalisés au MIST et ont pour objectif de développer des méthodes numériques et une modélisation d'un couplage chimique mécanique appliqué aux Réactions Sulfatiques.

La modélisation chimio-mécanique proposée traduit l'impact de la précipitation d'ettringite sur les propriétés matériaux d'un béton mature. La modélisation est basée sur un formalisme unifié où chaque physique est modélisée par une approche milieu poreux fissuré : diffusion dans un milieu poreux, géochimie et poro-mécanique. La résolution est effectuée par un couplage étagé où chaque physique du système est résolue séparément :

1. transport d'espèces chimiques : le transport des espèces chimiques influant sur la cinétique de dégradation est modélisé par une loi de Fick prenant en compte l'impact de la fissuration. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de [Bichet 17] sur le couplage thermomécanique,

2. réactions chimiques : connaissant les espèces chimiques en solution, une résolution chimique, prenant en compte les réactions de précipitation-dissolution, de sorption et de spéciation, est mise en œuvre pour estimer le volume d'ettringite,
3. mécanique : connaissant le volume d'ettringite, une pression locale est calculée par un modèle poro-mécanique afin de modéliser le gonflement du matériau cimentaire. L'ouverture, la propagation et la pressurisation des fissures sont résolues par un modèle de Zones Cohésives Frottantes.

Les paramètres initiaux sont estimés par un calcul d'hydratation puis connaissant la microstructure de la pâte de ciment, les paramètres poro-élastiques et diffusifs sont estimés.

Le manuscrit de thèse se décompose en trois parties.

- La première partie est un **état de l'art** définissant les choix de modélisations. Elle débute par une description de la microstructure du béton. Les notions essentielles de la spécificité de ce matériau hétérogène et l'influence de la microstructure dans la réponse mécanique du matériau sont introduits. Puis les Réactions Sulfatiques sont décrites. La phénoménologie est introduite et une attention particulière est portée à l'impact des différentes conditions environnementales et microstructurales sur les gonflements observés. Enfin, les modélisations présentes dans la littérature sont développées en insistant sur la description des termes de couplages multi-physiques. Cette première partie a pour vocation de synthétiser les différentes notions essentielles dans la mise en place du modèle.
- La deuxième partie décrit **le modèle** développé au cours de la thèse. Dans un premier temps, la modélisation du système est présentée. Dans un second temps, la résolution numérique et les spécificités de résolution d'un problème multi-physiques sont décrites. Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'estimation des paramètres initiaux.
- La dernière partie est consacrée aux **applications**. Premièrement, des validations unitaires pour chaque domaine physique du modèle sont décrites. Deuxièmement, les applications Réactions Sulfatiques Externe puis Interne sont abordées.

Partie I

État de l'art sur la dégradation du béton traitant des réactions sulfatiques

Chapitre 1

Microstructure du béton

Ce premier chapitre est consacré à l'étude du matériau cimentaire et à la description des particularités de ce matériau hétérogène : l'auréole de transition (ITZ), les C-S-H, la matrice de la pâte de ciment, etc.

Le chapitre débute par une description de la microstructure de la pâte de ciment incluant son processus de fabrication (hydratation), la description de différentes phases solides (les hydrates) ainsi que le rôle des pores.

La deuxième partie est consacrée à la description du béton et du mortier. Il est décrit le rôle des granulats et de l'ITZ.

Ce chapitre descriptif a pour vocation de dégager les arguments physiquement motivés qui serviront d'appui à la modélisation.

Sommaire

1.1	Microstructure de la pâte de ciment	19
1.1.1	Fabrication de la pâte de ciment	20
1.1.2	Principales phases solides : hydrates	23
1.1.3	Porosité, eau et solution interstitielle	27
1.2	Microstructure du béton	28
1.2.1	Inclusions : sable et granulats	29
1.2.2	Auréole de transition	30
1.3	Conclusion	32

1.1 Microstructure de la pâte de ciment

La pâte de ciment est un matériau fragile, hétérogène et polyphasique composé de pores capillaires, de phases solides (hydrates et ciment anhydre) et d'une matrice poreuse silicate de calcium hydraté (C-S-H) (cf. Figure 1.1). Les pores sont en partie saturés en eau permettant le transport des espèces chimiques en son sein. Les comportements mécanique et diffusif effectifs du matériau dépendent ainsi de la fraction volumique des phases.

La pâte de ciment est le siège des déformations différées du béton [Benboudjema 02] comme la retrait de dessiccation ou les attaques chimiques telles que les Réactions Sulfatiques. La solution interstitielle (espèces ioniques présentes dans la solution poreuse) présente une composition chimique en équilibre avec les phases solides du matériau. Ainsi, lors d'une agression chimique, la phase solide de la pâte de ciment joue un rôle prédominant dans la cinétique d'évolution de la dégradation et dans le vieillissement du béton.

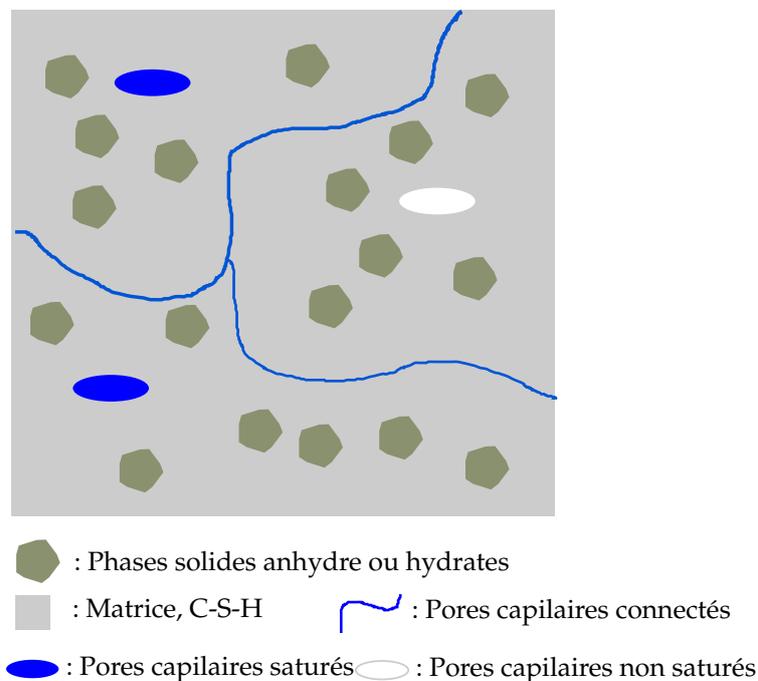


Figure 1.1: Illustration schématique de la microstructure d'une pâte de ciment.

Le ciment est composé de clinker et dans certains cas d'adjuvants comme les fumées de silices et les cendres volantes. Il existe cinq types de ciment se distinguant par leur pourcentage de clinker et d'adjuvants, comme indiqué dans l'annexe A.2. L'influence des adjuvants sur les propriétés chimiques et mécaniques est succinctement décrite par la suite. Le ciment le plus utilisé dans l'industrie, et le plus étudié, est le ciment Portland ou CEM I [Briffaut 10]. Le CEM I est constitué de clinker, de 3 à 5 % gypse et potentiellement d'ajouts de minéraux tels que des fillers de calcaire ne dépassant pas les 5 %.

Les enceintes de confinement semblent majoritairement composées de CEM II et CEM I [Le 11] [Granger 95] [Hilaire 14]. Le comportement du CEM II, composé

d'environ 80% de clinker et de 20% d'additions, peut être comparé à celui des CEM I [Lalan 16] à quelques différences près au cours de la formation de la pâte de ciment et aux déformations différées [Briffaut 10]. Pour la maquette VeRCORS de vieillissement accéléré d'une enceinte de confinement [Haelewyn 17], le ciment utilisé est un CEM I [Chuun 17]. Le CEM I 52,5 est également souvent étudié dans le cas d'attaques sulfatiques [Al Schamaa 12] [Leklou 08] [Kchakech 16] [Cefis 16] [Baghdadi 08] [El Hachem 11]. Ce travail de thèse s'intéresse au comportement du CEM I dont la microstructure et les propriétés essentielles sont décrites dans les sections suivantes.

1.1.1 Fabrication de la pâte de ciment

1.1.1.1 Processus d'hydratation

La réaction d'hydratation est une réaction chimique exothermique entre le ciment et l'eau à l'origine des propriétés ultérieures de la pâte de ciment. Le clinker est une poudre formée par une cuisson à haute température (1450°C) suivie d'une trempe d'un mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile ce qui correspond à 2/3 de silicates de calcium. La microstructure du clinker est composée de quatre constituants décrits dans le tableau 1.1. La proportion de chacun de ces constituants en fonction de la formulation utilisée pour le clinker peut être estimée par la formule de Bogue [Bogue 52] revisitée par plusieurs auteurs [Taylor 89] [Stutzman 14] (cf. annexe A.1)

Constituant	Notation cimentaire	Formule brute	% massique des différentes phases dans le clinker
Silicate tricalcique (alite)	C_3S	Ca_3SiO_5	60 – 65
Silicate bicalcique (belite)	C_2S	Ca_2SiO_4	10 – 20
Aluminate tricalcique (aluminate)	C_3A	$Ca_3Al_2O_6$	8 – 12
Aluminoferrite tétracalcique (ferrite)	C_4AF	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	8 – 10

Tableau 1.1: Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland, d'après [Taylor 97].

La notation cimentaire des différentes molécules est : chaux (C pour CaO), Silice (S pour SiO_2), Alumine (A pour Al_2O_3) et Hématite (F pour Fe_2O_3).

Les grains anhydres présents dans le clinker vont réagir avec l'eau permettant la formation d'hydrates. Au cours de la réaction, différents minéraux vont précipiter et se dissoudre (cf. Figure 1.2 a). À la fin de la réaction les principaux minéraux sont le silicate de calcium hydraté C-S-H, la portlandite CH, les hydrogrenats, AFt

et *AFm*. Pour les *AFt* et les *AFm*, les minéraux majoritaires sont respectivement l'ettringite et le monosulfoaluminate. La réaction d'hydratation est une réaction exothermique (cf. Figure 1.2 a) dont la cinétique dépend de la composition du clinker [Tennis 00] [Thiery 07], du rapport eau sur ciment, noté e/c [Torrenti 05], mais aussi de l'environnement comme la température externe [Lalan 16]. Au cours de l'hydratation, la précipitation des hydrates entraîne la création d'un chemin de percolation des phases solides et une diminution de la porosité. Ainsi, l'augmentation de la fraction volumique de solide induit une augmentation des propriétés mécaniques et une diminution des paramètres diffusifs du matériau [Briffaut 10] [Benboudjema 08] [Jebli 17] [Bernard 12] [Honorio 16] [Torrenti 05] (cf. Figure 1.2 b).

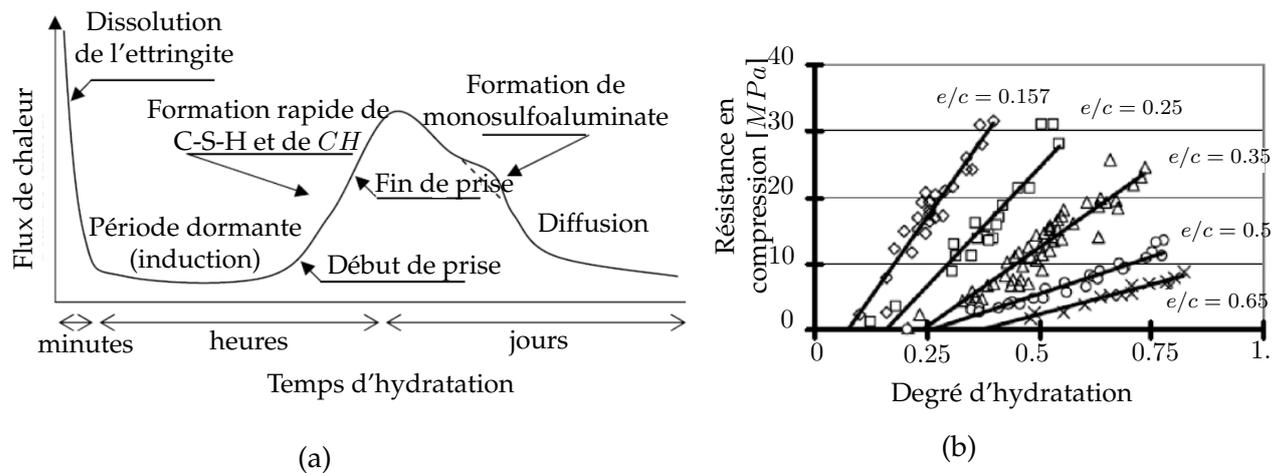


Figure 1.2: Réaction d'hydratation : a) Réaction exothermique d'hydratation [Neville 00] et b) évolution de la résistance en compression en fonction du degré d'hydratation et du rapport e/c [Torrenti 05].

1.1.1.2 Influence du liant sur la microstructure finale

Influence des additions minérales et de la composition du clinker

Les différents types d'additions minérales modifient les propriétés effectives, en agissant sur le processus d'hydratation ou en diminuant la porosité [Ollivier 08] [Sugiyama 07] [Béjaoui 06a] (cf. Figure 1.3 b). Cela affecte aussi la réponse du matériau aux déformations différées du béton comme le retrait de dessiccation [Li 01], la visco-élasticité [Li 01] [Le 11] ou encore les Réactions Sulfatiques [Whittaker 15] [Asamoto 17]. Suivant la composition du clinker, la quantité d'espèces disponibles modifie la réponse du matériau aux attaques chimiques [El Hachem 12a] [Tixier 03]. Ainsi, la fraction volumique de chaque phase, et donc les propriétés apparentes du matériau, dépendent de la composition du clinker [Tognevi 12] [Béjaoui 06a] (cf. Tableau 1.2).

Influence de la cure thermique

La température accélère les processus de transport, la cinétique des réactions chimiques et modifie l'équilibre thermodynamique du système [Myers 15] [Lalan 16]

[Barbarulo 02]. Le flux thermique appliqué sur le ciment modifie la microstructure permettant, dans certains cas, un gain de raideur et, dans des cas plus néfastes, la mise en place de futures pathologies comme la Réaction Sulfatique Interne [Kchakech 16] [Baghdadi 08] [Barbarulo 02] [Damidot 92].

Influence de la quantité d'eau, e/c

La réaction d'hydratation est dépendante de la quantité d'eau initialement présente. Une augmentation du rapport e/c entraîne une diminution de la quantité de phases solides, une augmentation de la porosité et par conséquent une diminution des propriétés élastiques du matériau et une augmentation de sa diffusivité [Tennis 00] [Powers 47] [Tognevi 12] [Béjaoui 06a] (cf. Figure 1.3). Ce rapport, modifie ainsi la réponse du matériau aux sollicitations mécaniques et aux déformations différées comme les déformations visco-élastiques [Benboudjema 02] [Brooks 05], les Réactions Sulfatiques [Leklou 08] ou le retrait de dessiccation [Tognevi 12] [Xi 97].

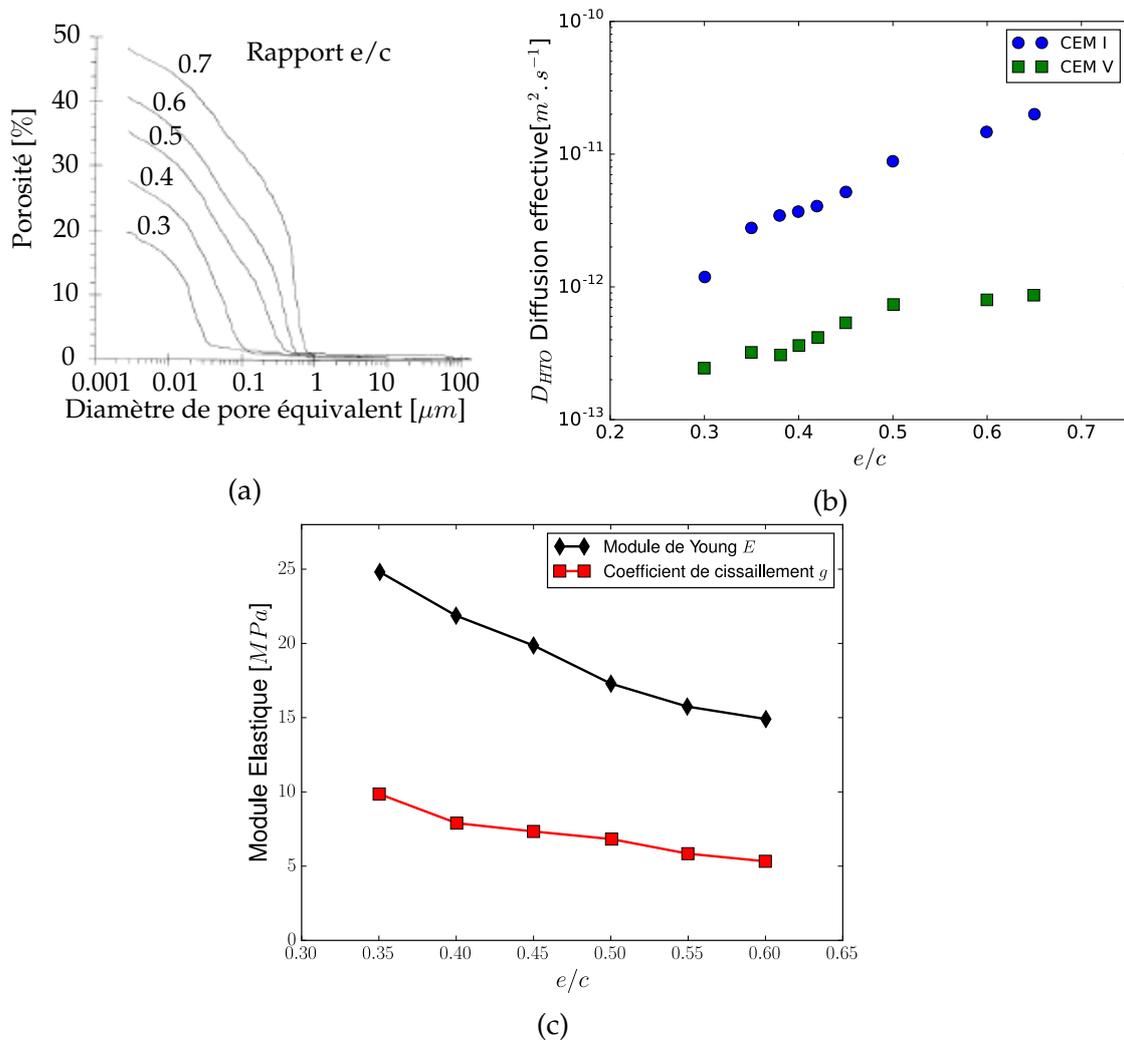


Figure 1.3: Impact du rapport eau sur ciment e/c sur les propriétés effectives de la pâte de ciment : a) variation de la porosité cumulée en fonction du diamètre des pores après 7 jours de cure [Cook 99], b) variation du coefficient de diffusion effective en fonction du type de ciment [Béjaoui 06b] et c) variation des modules élastiques [Haeckerd 05].

1.1.1.3 Déformation au cours de l'hydratation

La réaction d'hydratation crée différents types de retraits du béton pouvant induire sa dégradation [Briffaut 10]. Les retraits dépendent du rapport e/c et de la fraction volumique d'hydrates produits [Briffaut 10]. La dégradation induite par ces retraits peut impacter la réponse du matériau [Malbois 17].

La modélisation de l'hydratation devra prendre en compte l'effet du rapport e/c dans l'estimation des propriétés du matériau.

1.1.2 Principales phases solides : hydrates

Les principaux hydrates de la pâte de ciment sont introduits. Leurs caractéristiques mécaniques sont détaillées dans le Tableau 1.2. Les propriétés apparentes du ciment dépendent de la fraction volumique de chaque phase [Bary 08b] [Bernard 12] [Tognevi 12] [Stora 09]. Dans la suite, la microstructure de chacun des hydrates et leur influence dans les processus de vieillissement sont décrites.

Nom hydrates	Formule chimique	Volume molaire [$L.mol^{-1}$] [Planel 02]	k [GPa] [Haeckerd 05]	g [GPa] [Haeckerd 05]
Silicate de calcium hydraté	$Ca_{1.65}Si(H_2O)_{2.1}$	0.084	14.9	9.0
Portlandite	$Ca(OH)_2$	0.033	40	16
Monosulfoaluminate	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O$	0.31282	40	16
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$	0.72533	14.9	9.0
Katoïte/hydrogrenat	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	0.15	14.9	9.0

Tableau 1.2: Coefficients mécaniques des principales phases solides de la pâte de ciment : coefficient de compressibilité k et coefficient de cisaillement g .

1.1.2.1 C-S-H

Les C-S-H constituent la majeure partie de la phase liante de la pâte de ciment du ciment Portland (50% – 70%) et lui confèrent une grande partie de ses propriétés mécaniques. La taille des particules est de l'ordre de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ [Ollivier 08]. À plus grande échelle, les hydrates adoptent une structure lamellaire due à un empilement de feuillet. Leurs structures cristallines sont généralement basées sur celle de la tobermorite [Barbarulo 02] [Myers 15]. Trois phases de C-S-H peuvent être distinguées en fonction du rapport calcium sur silicium Ca/Si [Ollivier 08] [Haas 15] : la phase prédominante dans le ciment CEM I est la phase C-S-H $_{\gamma}$ ($1.5 < Ca/Si < 2$), les deux autres phases sont C-S-H $_{\alpha}$ ($0.66 < Ca/Si < 1$) et C-S-H $_{\beta}$ ($1 < Ca/Si < 1.5$).

Les C-S-H ont un rôle important dans la diffusion à cause de leur forte porosité et de la physico-chimie de leur surface. À la surface des C-S-H, la densité de charges

électriques est importante impliquant une forte interaction avec les espèces ioniques en solution et est à l'origine de la cohésion du ciment [Ollivier 08]. Ainsi **lors de la détermination des coefficients de diffusion effective du ciment, il est nécessaire de prendre en compte le potentiel impact de la sorption des ions par les C-S-H**. Par exemple, dans le cas de l'étude des ions chlorures, paramètres essentiels de la corrosion des armatures, le coefficient de diffusion effective prend en compte l'impact de la sorption des ions par les C-S-H [Hammood 17] [Benkemoun 15] [Liu 16]. La compréhension des différentes phases solides liées au C-S-H comme les *CASH* et la difficulté de l'étude de la sorption des ions font de ce matériau un des plus étudiés [Myers 15] [Divet 98] [Barbarulo 02] [Kchakech 16]. Dans le cas des Réactions Sulfatiques, la capacité d'adsorption des C-S-H semble avoir un rôle important dans la Réaction Sulfatique Interne [Barbarulo 02] [Salgues 13] [Morenon 17a] [Sellier 18]. Les C-S-H constituent une phase peu soluble et une des plus stables de la pâte de ciment. Ainsi, lors d'une lixiviation¹, c'est l'une des dernières phases solides à se dissoudre [Heukamp 03] [Stora 09].

Les propriétés élastiques des C-S-H sont difficiles à déterminer du fait d'une dépendance à plusieurs facteurs comme le type de C-S-H [Heukamp 03] ou encore le rapport e/c [Tennis 00]. Plusieurs travaux considèrent deux familles de C-S-H : lors de l'hydratation, il se forme une première couche appelée C-S-H LD (Low Density) ou inner C-S-H sur la surface des grains anhydres comblant la porosité capillaire, puis une deuxième couche appelée C-S-H HD (High Density) ou outer C-S-H. Les C-S-H HD sont plus compacts dû au manque d'espace disponible à la fin de l'hydratation. Ces deux familles de C-S-H se différencient par leurs porosités et donc par leurs propriétés mécaniques et diffusives. En homogénéisation analytique, les travaux de [Tognevi 12] [Bary 06] [Stora 09] mettent en avant l'importance de prendre en compte ces deux familles de C-S-H, particulièrement pour le calcul des coefficients homogénéisés de diffusion. Pour [Ulm 04], ces deux familles de C-S-H décrivent la taille minimale permettant de caractériser les propriétés du matériau cimentaire. Les propriétés poro-élastiques des C-S-H diminuent également avec le rapport Ca/Si [Heukamp 03] [Constantinides 04] au contraire du coefficient de diffusion effectif qui semble constant [Seigneur 16b].

Enfin, il est considéré que les C-S-H sont à l'origine du comportement visco-élastique du béton [Honorio 16] [Le 11] [Benboudjema 02] [Sellier 12].

L'impact de la sorption des C-S-H ayant un rôle prédominant dans la Réaction Sulfatique Interne, cette phase sera pris en compte dans le modèle chimio-mécanique.

1. Départ des alcalins dû au différentiel de concentration entre le matériau et l'environnement, provoquant entre autres la dissolution des espèces solides et principalement la portlandite

1.1.2.2 Portlandite

La portlandite est la deuxième phase la plus présente dans un ciment Portland [Neji 14] [Ollivier 08]. Sa structure cristalline est de type hexagonal (cf. Figure 1.4 a). La portlandite est l'une des phases les plus solubles de la pâte de ciment et ainsi régule le pH basique de la solution interstitielle par ses ions hydroxydes OH^- . Enfin, sa forte fraction volumique dans les ciments Portland et ses coefficients élastiques supérieurs à ceux des C-S-H font de cet hydrate l'un des plus importants dans l'estimation du module de Young de la pâte de ciment [Heukamp 03] [Ulm 04].

La modélisation chimio-mécanique de la pâte de ciment devra prendre en compte cette phase rigide.

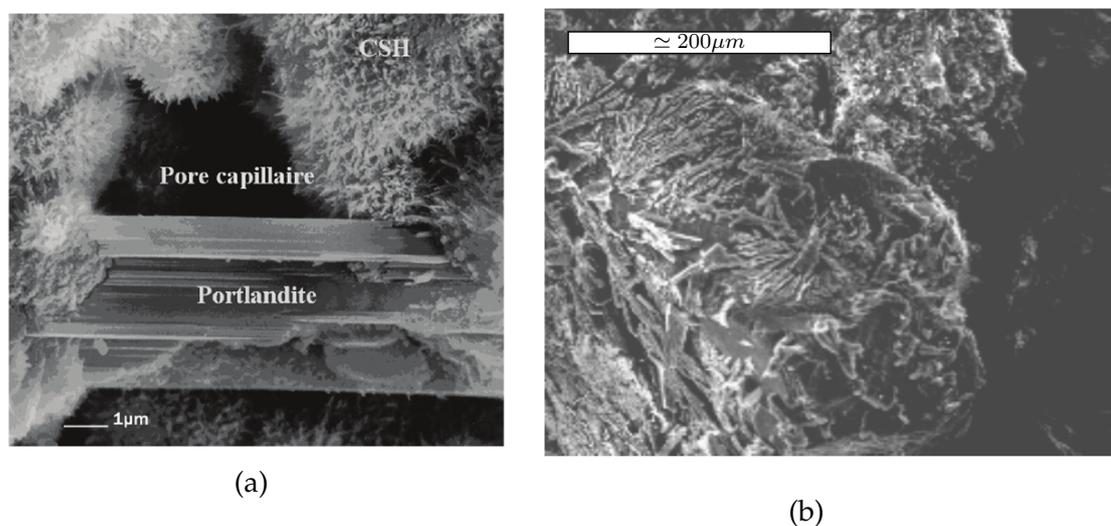


Figure 1.4: Image en microscopie électronique à balayage (MEB) : a) C-S-H poussant à la surface de grains d'alite, de la portlandite et des pores capillaires [Ollivier 08] et b) couche de monosulfoaluminate à la surface d'un granulats [Barbarulo 02].

1.1.2.3 Monosulfoaluminate

Le monosulfoaluminate est une espèce créée durant l'hydratation par la dissolution de l'ettringite primaire lorsque la concentration de sulfate en solution diminue [Ollivier 08] [Thierry 07]. Ce cristal est plus stable à haute température que l'ettringite [Damidot 93] [Salgues 13]. Une image est présente dans la Figure 1.4 b).

Cette phase peut être vue comme une source en sulfate ou aluminate permettant la précipitation d'ettringite lors d'attaques sulfatiques.

1.1.2.4 Ettringite

L'ettringite est une espèce chimique composée de sulfate, de calcium et d'aluminium. L'ettringite précipite lors de l'hydratation et se dissout lorsque

les sulfates en solution sont épuisés. Sa dissolution permet la précipitation des monosulfoaluminates. Il est habituel de caractériser l'ettringite par son temps de précipitation :

- l'ettringite primaire est créée lors de l'hydratation avant le durcissement du béton et n'engendre pas d'expansion (Figure 1.5 b),
- l'ettringite secondaire est créée lorsque le béton a durci. Son origine peut être interne (granulat, eau de gâchage...) ou externe (eau à forte teneur en sulfate [Idiart 09] [Cefis 08], pollution...). Sa précipitation dans la matrice durcie entraîne la mise sous pression des pores et l'expansion de la matrice cimentaire. Cette ettringite a un faciès dit de "massif comprimé" [Salgues 13] (Figure 1.5 c),
- l'ettringite de formation différée, notée DEF (Delayed Ettringite Formation), est le précipité principal de la Réaction Sulfatique Interne. L'espèce se forme suite à la dissolution de l'ettringite primaire due à une température élevée au jeune âge. La désorption des ions sulfates par les C-S-H va permettre la reprécipitation d'ettringite lorsque le béton se trouve à température ambiante et dans un milieu humide. Sa formation tardive dans la matrice cimentaire va entraîner l'expansion du béton.

Sans distinction de type d'ettringite, cette phase devra être prise en compte dans un modèle chimio-mécanique du béton pour estimer convenablement son gonflement.

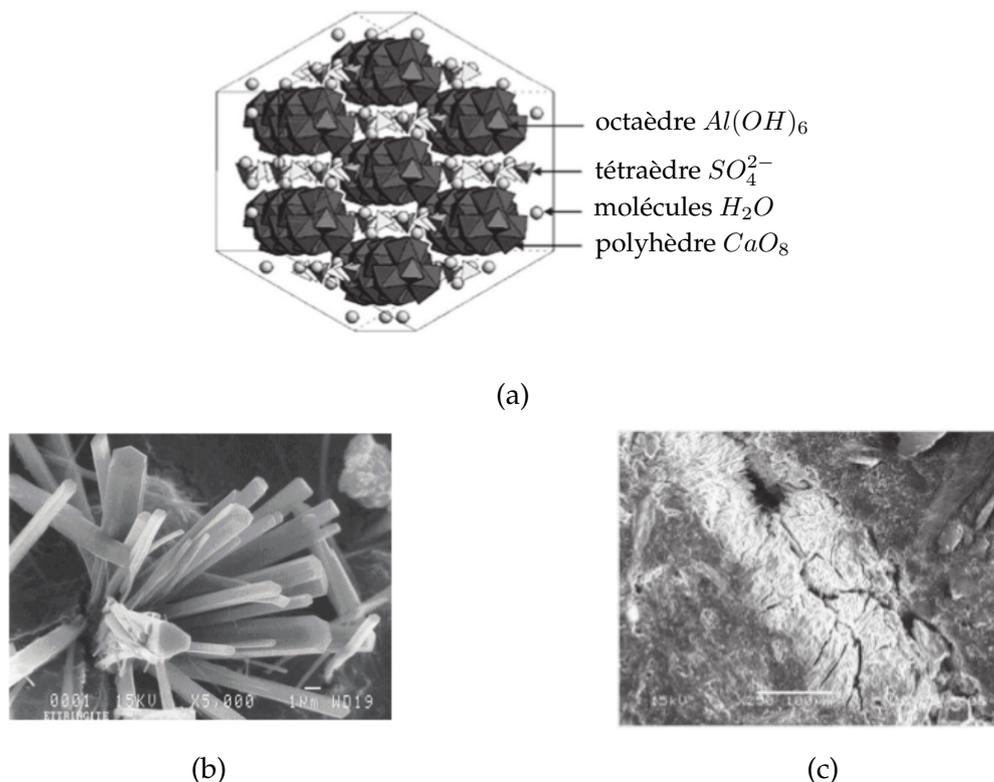


Figure 1.5: Description de l'ettringite : a) forme cristalline [Ollivier 08], b) image au MEB des cristaux d'ettringite en forme d'aiguilles [Ollivier 08] et c) ettringite massive [Salgues 13].

1.1.2.5 Hydrogrenat

Les hydrogrenats sont les phases les moins solubles des aluminates de calcium hydratés [Ollivier 08] et sont majoritairement produits dans les ciments alumineux. Cette phase contrôle la quantité d'aluminium en solution. C'est la raison pour laquelle, l'hydrogrenat a des conséquences sur la quantité d'ettringite précipité dans le cas d'attaques sulfatiques.

Cette phase devra être modélisée dans le modèle chimique afin quantifier la source en aluminate permettant la précipitation d'ettringite.

1.1.3 Porosité, eau et solution interstitielle

La porosité est définie comme le rapport du volume des vides sur le volume total. Le volume des vides est égal à la somme du volume d'eau liquide et du volume de gaz (air et vapeur d'eau). Deux familles de pores, définies par leurs rayons sont distinguées [Ollivier 08] :

- les pores capillaires de diamètre supérieur à 100 *nm*. Ils sont issus de l'espace intra granulaire de la pâte de ciment après l'hydratation. Leur distribution et leur fraction volumique sont liées à la quantité d'hydrates,
- les pores d'hydrates, de diamètre inférieur à 100 *nm*. Ils sont présents essentiellement dans les C-S-H .

La porosité et son évolution sont des indicateurs de durabilité du matériau : elle est liée à l'évolution du coefficient de diffusion et de la microstructure. Il est néanmoins difficile de faire un lien direct entre la porosité capillaire et le coefficient de diffusion [Patel 16] (cf. Figure 1.6). La diffusion des espèces chimiques s'effectue à travers la porosité connectée.

L'eau présente dans la pâte de ciment n'est pas uniquement présente dans les pores [De Sa 07] [Tognevi 12] [Dauzères 10]. L'eau appelée eau libre correspond à l'eau présente dans les pores capillaires. L'eau appelée eau liée est adsorbée par des hydrates comme les C-S-H ou encore présente dans la structure des hydrates. L'eau présente dans les C-S-H a un rôle important dans l'évolution des phénomènes liés au séchage et aux déformations différées (retrait de dessiccation, fluage [Tognevi 12] [Benboudjema 02]). Comme explicité dans [Dauzères 10], les ions présents en solutions sont contrôlés par les constituants majoritaires de la phase solide :

- Le calcium Ca^{2+} et l'hydroxyde OH^- dépendent principalement de la concentration en portlandite et des C-S-H . Comme indiqué précédemment, la portlandite impose le *pH* de la solution interstitielle qui vaut environ 12.5 à 25 °C dans une solution peu alcaline,
- les sulfates SO_4^{2-} sont pilotés par la teneur en ettringite ou en monosulfoaluminate,

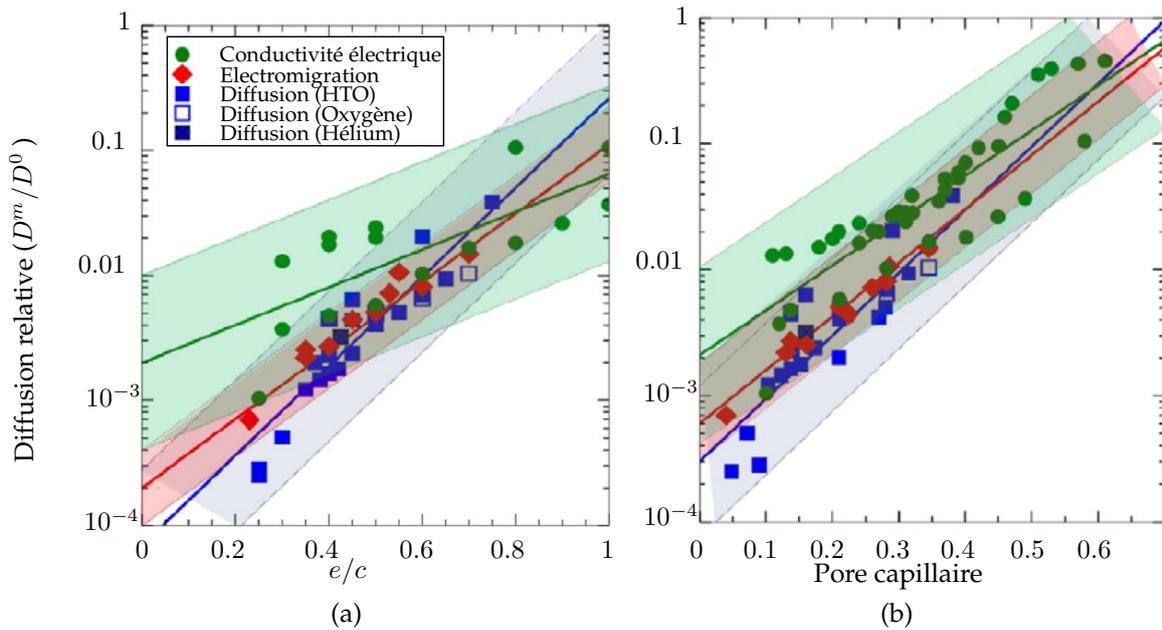


Figure 1.6: Diffusion relative (diffusion dans la matrice D^m sur la diffusion dans l'eau D^0) obtenue par différentes méthodes expérimentales : a) en fonction du rapport eau sur ciment e/c et b) en fonction de la porosité capillaire [Patel 16].

- la concentration en aluminate $Al(OH)_4^-$ est pilotée par la teneur en monosulfoaluminate ou en hydrogrenats.

Les alcalins comme le sodium Na^+ ou le potassium K^+ réagissent peu avec la phase minéralogique, hormis les réactions de sorption avec les C-S-H [Salgues 13] [Barbarulo 02] [Divet 98]. Néanmoins, leur présence n'est pas à négliger étant donné qu'ils modifient l'électronégativité du système, modifiant les concentrations en solution et dans les phases solides [Poyet 07] [Divet 98] [Neji 14] [Damidot 92].

Le modèle d'hydratation devra estimer la porosité pour évaluer le processus de transport et les propriétés poro-élastiques du matériau. Le modèle chimique permettra d'estimer l'évolution de la concentration des espèces présentes en solution.

1.2 Microstructure du béton

Le béton est un matériau fragile hétérogène composé de trois phases : une matrice (pâte de ciment), des inclusions (granulats, sable) et une zone d'interphase entre la matrice et les inclusions appelée auréole de transition (cf. Figure 1.7). La matrice et l'auréole de transition ont un comportement visco-poro-élastique [Honorio 16] [Stora 09] [Tognevi 12]. Les inclusions ont un comportement poro-élastique [Tognevi 12] [Briffaut 13]. Les inclusions sont peu impactées par les déformations différées comme le retrait thermique ou le retrait de

dessiccation [De Sa 07] [Tognevi 12].

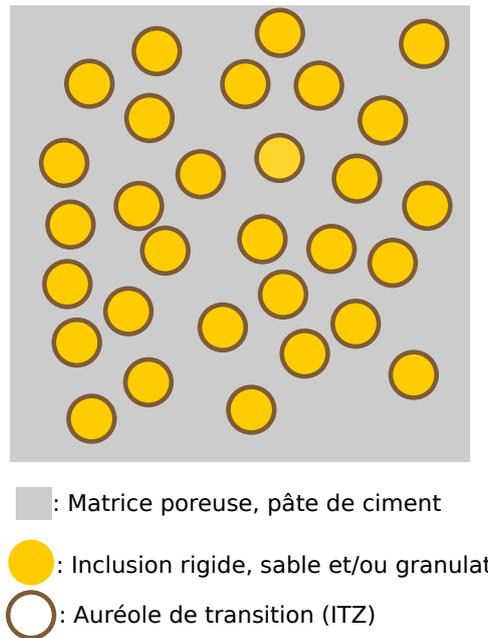


Figure 1.7: Illustration schématique de la microstructure du béton.

1.2.1 Inclusions : sable et granulats

Cette phase est majoritaire. Elle représente entre 60 et 70 % du matériau [Hilaire 14] [Tognevi 12] [Bichet 17]. Du fait de leur coefficient élastique supérieur à ceux de la pâte de ciment (autour de 60 à 80 GPa), **les inclusions peuvent être considérées comme quasi rigides et permettent d'accroître les propriétés mécaniques comme le module de Young ou la résistance en traction ou en compression**. Ainsi, la qualité du béton est liée aux choix des granulats : leur forme, leur minéralogie, leur granulométrie, etc. [De Sa 07].

Le béton est composé de plusieurs sortes d'inclusions différenciées par leurs tailles [Tognevi 12] :

- le sable, particule de diamètre inférieur à 5 mm . Le mortier est un matériau cimentaire composé uniquement de pâte de ciment et de sable, le sable correspondant à environ 50% du matériau,
- les gravillons, dont le diamètre est entre 5 et 10 mm ,
- les cailloux entre 10 et 40 mm .

Les deux grandes familles de granulats sont les granulats siliceux et calcaires. Les granulats et le sable sont des matériaux poreux dont les propriétés d'adsorption ne sont pas négligeables. Ainsi, il est important de donner le rapport eau sur ciment effectif, c'est-à-dire applicable pour la pâte de ciment [Leklou 08].

Les granulats sont généralement peu réactifs, certains granulats siliceux peuvent

néanmoins réagir à certaines pathologies comme la Réaction Alkali-Silice [Grimal 07]² ou la Réaction Sulfatique Interne [Ouyang 88] (cf. chapitre 2).

Les granulats se déforment moins que la pâte de ciment. Ainsi, le retrait thermique ou de dessiccation de la pâte de ciment est empêché par les granulats. Le cisaillement à l'interface entre la pâte de ciment et les granulats engendre une multifissuration de la matrice cimentaire [Bisschop 02] [Malbois 16] [Lagier 11] [Idiart 12] [Nguyen 10]. La taille et la fraction volumique des granulats ont un impact important dans le faciès de rupture observé et la dégradation du matériau [Bisschop 02] [Lagier 11] [Malbois 16] [De Sa 07] [Idiart 09]. De manière générale, la fissuration augmente avec la taille des inclusions. Des fissurations à l'interface sont visibles entre la pâte de ciment dans le cas de chargement en traction et en compression [Benboudjema 02], dues aux variations locales des propriétés mécaniques comme le coefficient de Poisson. **Les inclusions ont ainsi un effet mécanique prononcé : durcissement, retrait et fissuration.**

Suivant le type de granulats, l'auréole de transition évolue impactant le faciès de rupture et la réponse mécanique du béton aux déformations différées comme la Réaction Sulfatique Interne [Malbois 17]. Cet impact est détaillé par la suite.

1.2.2 Auréole de transition

L'auréole de transition ou Interfacial Transition Zone (ITZ) est une zone d'interphase entre la pâte de ciment et les granulats. L'ITZ est une zone privilégiée d'initiation de fissures, due aux déformations différées de la pâte de ciment et de la déformation du béton : décohésion ou cisaillement [De Sa 07] [Jebli 17] [Nguyen 10]. Elle est donc considérée comme la **zone de faiblesse du milieu mésoscopique**. En effet, l'ITZ est une zone 1.5 à 2 fois plus poreuse que la pâte de ciment [Keinde 14] [Honorio 16] [Heukamp 03]. Les paramètres mécaniques de l'auréole de transition varient fortement dans la littérature et se situent globalement entre 30 et 70 % de ceux de la pâte de ciment (cf. Tableau 7.5 page 152).

Deux principaux phénomènes sont à l'origine de la formation de l'ITZ [Jebli 17] :

- l'effet de paroi : l'arrangement de la matrice cimentaire en contact avec les granulats est perturbé, contrairement au centre de la pâte de ciment où une densité estimée de grains de ciment est possible. Cela entraîne une augmentation locale de la porosité et du rapport e/c ,
- l'accumulation d'eau autour des granulats : par effet de pesanteur, de l'eau est piégée dans la partie inférieure des granulats. Ce type d'eau s'appelle eau de micro-ressuage. Ce phénomène entraîne un gradient local du rapport e/c et des irrégularités dans la porosité d'interphase.

Il est généralement admis que l'interface n'est pas homogène et qu'elle est constituée de deux couches : une zone appelée "film duplex" et une zone intermédiaire. La première zone est composée de cristaux de portlandite recouverts par un réseau de

2. Réaction de gonflement du béton dû à la précipitation de gel de silice

C-S-H . La zone intermédiaire est caractérisée par une forte porosité et comporte des C-S-H , des grains d'Hadley, de la portlandite et de l'ettringite.

L'épaisseur et les propriétés mécaniques de l'ITZ semblent dépendre de différents paramètres comme le rapport e/c [Tognevi 12] ou encore la nature du granulat [Keinde 14]. L'épaisseur semble indépendante du rayon des granulats et est comprise entre 15 et 40 μm [Hashin 02]. L'interphase des granulats calcaires semble plus résistante grâce à la réactivité du calcaire avec la pâte de ciment. A contrario, les granulats siliceux ont une ITZ moins résistante [De Sa 07] [Jebli 17] [Keinde 14]. Ainsi, les travaux de [Keinde 14] ont modélisé l'ITZ comme une interface parfaite dans le cas des granulats calcaires et une interface de faible adhérence pour les granulats siliceux. Les auteurs ont aussi étudié l'impact des propriétés de l'ITZ sur la réponse globale du mortier en compression et ont mis en évidence une influence négligeable des propriétés de l'ITZ. Néanmoins, d'autres travaux ont aussi mis en avant l'impact des propriétés de contact et donc de la nature du granulat sur les propriétés effectives. Ainsi, l'impact des granulats siliceux sur les déformations différées du béton comme la Réaction Sulfatique Interne [Malbois 17] et le retrait de dessiccation [Lura 04] pourrait être issus des propriétés d'adhérences entre la pâte de ciment et les granulats. De plus, [Ke 08] indique que les surfaces poreuses des granulats réduisent l'effet de paroi et donc améliore l'adhérence de la pâte de ciment et la tenue de l'ITZ.

D'après les travaux de [Garboczi 97a], la fraction volumique d'ITZ augmente lorsque la taille des sables diminue. L'impact de l'ITZ semble ainsi plus important pour les sables fins et le mortier.

Les travaux de [Tognevi 12] [Stora 09] et [Honorio 16] [Hashin 02] ont mis en avant l'influence de cette auréole de transition dans les propriétés visco-poro-élastiques du mortier et du béton. En particulier, **l'épaisseur de l'ITZ semble jouer un rôle déterminant bien que très délicat à estimer convenablement** : la fraction volumique d'ITZ peut donc être un paramètre à ajuster. Sans l'ITZ, les propriétés élastiques sont surévaluées comme l'indique [Nilsen 93]. Cet article a été critiqué par [Le Roy 94] en mettant en avant que des modèles à deux phases peuvent donner des résultats en accord avec les mesures expérimentales. La surestimation obtenue serait due à plusieurs facteurs, dont une mauvaise prise en compte des paramètres élastiques des phases, ou encore la ségrégation des inclusions.

De manière générale, les coefficients matériaux de cette zone sont difficiles à obtenir : mesure par nano indentation au MEB [Lyubimova 62], étude par analyse inverse [Hashin 02] [Tognevi 12]. [Jebli 18] [Malachane 16] proposent une démarche innovante afin d'étudier expérimentalement la zone d'étude : des essais de cisaillement et de traction sont effectués à l'échelle du granulat. Au cours de l'essai, les champs de déformations et de contraintes sont obtenus par des techniques de corrélation d'images. Ces expériences permettent d'étudier l'impact local de l'auréole de transition et du granulat sur les paramètres mécaniques.

Enfin, à l'échelle du mortier, la diffusion des espèces chimiques semble principalement être pilotée par la porosité présente dans l'ITZ et la pâte de ciment.

Malgré la présence de sable, le coefficient de diffusion effectif du mortier reste proche de celui de la pâte de ciment [Bogdan 15] [Stora 09] [Patel 16]. Selon [Larbi 13], une fraction volumique importante de sable (supérieure à 50 %) entraîne la percolation des auréoles de transition et une augmentation du coefficient de diffusion. C'est la raison pour laquelle, la connectivité et la tortuosité sont pris en compte dans des modèles dédiés à l'estimation du coefficient de diffusion du mortier [Bejaoui 07] [Bogdan 15]. Les résultats expérimentaux de [Patel 16] ont ainsi mis évidence une relation linéaire entre la fraction volumique de sable et le coefficient de diffusion de la pâte de ciment. La conclusion des auteurs est que l'ITZ n'a pas un rôle dominant dans le processus de transport à l'échelle du mortier.

Pour conclure, l'ITZ est une zone difficile à caractériser, mais semble avoir un impact non négligeable sur les propriétés effectives du matériau. L'ITZ pourrait avoir un rôle prédominant dans le cas du mortier dû à sa forte fraction volumique et un rôle assez faible dans le cas du béton. **Nous proposons de voir l'ITZ comme une interphase dans le cas du mortier modifiant ses propriétés élastiques et comme une interface dans le cas du béton décrivant le rôle d'adhésion entre le granulat et la matrice.**

1.3 Conclusion

Le béton est un matériau hétérogène polyphasique composé de granulats, de pâte de ciment et d'une auréole de transition. La pâte de ciment est la phase initiatrice des déformations différées du béton (visco-élasticité, retrait de dessiccation, retrait thermique, attaque chimique...) dont la modélisation semble nécessiter la prise en compte des C-S-H des pores et des différentes phases solides. À la fin de la réaction d'hydratation, la quantité des différentes phases solides varie en fonction de la composition du ciment, de l'environnement et du rapport e/c . De manière générale, les propriétés mécaniques de la pâte de ciment diminuent et les propriétés diffusives augmentent en fonction de la porosité. À l'échelle du béton, les propriétés mécaniques et diffusives semblent dépendre en grande partie des granulats, mais aussi de l'ITZ. Néanmoins, l'impact de l'ITZ sur les propriétés effectives du mortier et du béton ne fait pas de consensus dans la communauté.

Les propriétés chimiques du béton sont principalement issues de l'évolution microstructurale du ciment, hormis dans quelques cas comme la réaction alcali silice. La concentration des principaux ions en solution est pilotée par les principaux hydrates. Les C-S-H ont une place importante dans l'évolution des propriétés microstructurales dû à leur pouvoir d'adsorption élevé. De plus, l'équilibre thermodynamique du système évolue en fonction de la température et de la teneur en alcalin du système, modifiant ainsi la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau. Les principales informations sur les différentes phases sont résumées dans le Tableau 1.3.

Phases	Fraction volumique	Impact mécanique et diffusif	Principaux ions de la solution interstitielle influencé
Propriétés de la pâte de ciment (CEM I)			
C-S-H	30 – 70%	Paramètre élastique Visco-élasticité Diffusion	Ca^{2+}, Si, OH^{-}
Portlandite	15 – 25%	Impact élastique fort	Ca^{2+}, OH^{-}
Ettringite	1 – 5%	Impact élastique Rôle dans les réactions sulfatiques	$SO_4^{2-}, Al(OH)_4^{-}$
Monosulfoaluminate	1 – 15%	Impact élastique	$SO_4^{2-}, Al(OH)_4^{-}$
Hydrogrenats	1 – 10%	Impact élastique	$Al(OH)_4^{-}$
Pore capillaire	15 – 30%	Impact élastique Déformations différées diffusion	
Propriétés du mortier			
Pâte de ciment (pdc)	10 – 50%	Paramètre élastique Diffusion Déformations différées	Ensemble des principaux ions
ITZ	10 – 40% dépend de la granulométrie du sable [Garboczi 97a]	Rôle d'interphase Impact élastique $E_{ITZ}/E_{pdc} = [0.1, 0.9]$ Impact diffusif faible $D_{ITZ}/D_{pdc} = [4, 8]$	$Ca^{2+}, OH^{-}, SO_4^{2-}$
Sable	50%	Impact élastique fort	
Propriétés du béton			
Mortier	50 – 60%	Paramètre élastique Diffusion Déformations différées	Ensemble des principaux ions
ITZ	1 – 8%	Rôle d'interface Impact fissuration	
Granulat	40 – 50%	Impact élastique fort	

Tableau 1.3: Résumé des propriétés des principales phases du béton. E désigne le module d'Young et D le coefficient de diffusion.

Les fractions volumiques des hydrates sont données à titre illustratif.

Pâte de ciment [Tennis 00] [Neji 14] [Haeckerd 05] [Dauzères 10] [Patel 16] [Bogdan 15].

Mortier [Tognevi 12] [Garboczi 97a] [Bogdan 15] [Patel 16][Keinde 14].

Béton [Le 11] [Granger 95] [Bichet 17].

Chapitre 2

Phénoménologies des Réactions Sulfatiques

Ce chapitre est consacré à la description phénoménologique des réactions sulfatiques, réactions caractérisées par une précipitation abondante de l'ettringite. Les Réactions Sulfatiques Externe et Interne sont présentées, ainsi que les facteurs impactant la cinétique d'expansion du béton, soit par la modification de l'équilibre thermodynamique de précipitation de l'ettringite, soit par la modification de la microstructure.

Sommaire

2.1	Introduction des réactions sulfatiques	37
2.1.1	Mécanismes d'expansion	37
2.1.2	Réaction Sulfatique Externe (RSE)	38
2.1.3	Réaction Sulfatique Interne (RSI)	40
2.1.4	Conclusion sur les effets de structures	45
2.2	Rôle de la thermodynamique de précipitation d'ettringite	46
2.2.1	Réactifs limitants	46
2.2.2	Effets de la température	48
2.2.3	Électrochimie : impact de la solution de conservation	49
2.2.4	Impact mécanique : effet du confinement	50
2.2.5	Impact de l'humidité relative, potentiel chimique de l'eau	51
2.3	Rôle de la microstructure	52
2.3.1	Finesse du ciment	53
2.3.2	Effet des additions	53
2.3.3	Effet des granulats	54
2.3.4	Effet de la fissuration	55
2.3.5	Effet du rapport e/c	55
2.4	Conclusion	56

2.1 Introduction des réactions sulfatiques

Les réactions sulfatiques sont caractérisées par une précipitation abondante d'un cristal, l'ettringite, dans les pores et dans les fissures, entraînant des gonflements locaux et une fissuration du matériau par déformations différentielles. Il existe deux types de réactions sulfatiques se distinguant par le lieu de la source en sulfate : la Réaction Sulfatique Externe (RSE) et la Réaction Sulfatique Interne (RSI). Dans le premier cas, les sulfates proviennent de l'environnement extérieur. Dans le second cas, la source en sulfates est une phase du matériau, les granulats (RSIg) ou la pâte de ciment (RSIc). Cette section commence par une description des mécanismes d'expansion associés à la précipitation d'ettringite et de gypse. Une description des différentes pathologies en soulignant leurs spécificités est ensuite présentée.

2.1.1 Mécanismes d'expansion

Les mécanismes d'expansion sont issus de la précipitation de l'ettringite et du gypse au sein du milieu poreux. L'influence du gypse dans le mécanisme de gonflement reste à l'heure actuelle un sujet de débat [Idiart 09] [Bary 14] [Whittaker 15]. Yu et collaborateurs [Yu 13] ont trouvé du gypse uniquement dans les fissures et non dans la matrice laissant à penser que l'ettringite est la phase expansive principale.

Il n'existe pas de consensus sur le mécanisme de gonflement dû à l'ettringite. Il est décrit par la suite les quatre mécanismes de gonflement les plus évoqués dans la littérature [Martin 10] [Salgues 13] [Idiart 09] [Planel 02] [Whittaker 15] [Yu 13].

Gonflement de l'ettringite colloïdale et phénomène de la double couche électrique

D'après [Mehta 73], le gonflement de l'ettringite est dû à l'adsorption de l'eau par sa structure. En présence de chaux, l'ettringite prend une forme colloïdale avec une grande surface spécifique d'adsorption. L'arrangement des molécules d'eau conduit au développement de forces répulsives puis de pression, sans modification de la structure cristalline de l'ettringite. Ce mécanisme est considéré peu probable : il n'a pas été observé plus de molécules d'eau dans le cristal que dans son état sain [Whittaker 15]. En outre des ciments sans chaux ont gonflé [Yu 13].

La théorie proposée par [Li 96] repose aussi sur les phénomènes de répulsion et sur la nature colloïdale de l'ettringite. Les phénomènes d'expansion seraient provoqués par la répulsion électrique liée aux lessivages des alcalins adsorbés par l'ettringite.

Croissance topochemique

D'après [Cohen 83], l'ettringite est formée par un processus topochemique : une réaction entre un solide et une solution dont le produit est formé en surface du solide provoquant la mise sous pression du système. Cette hypothèse n'est pas retenue due aux grandes différences de microstructure entre les différents constituants.

Pression de cristallisation

Plusieurs auteurs mettent en avant la théorie de pression de cristallisation due à une sursaturation du milieu, c'est-à-dire à un excès en réactif de l'ettringite [Ping 92] [Flatt 08]. L'énergie chimique est transformée en énergie mécanique et les caractéristiques de la solution interstitielle influent sur la pression obtenue. De plus, Flatt et Scherer [Flatt 08] ont montré que l'effet de confinement, favorisant la pression de cristallisation, augmente avec la taille des pores. Le gonflement du ciment est alors dû principalement aux pressions présentes dans les pores de gels. Les auteurs ont aussi mis en avant une sursaturation chimique dépendant de l'équilibre thermodynamique des autres phases solides. Les pressions estimées par ce modèle sont relativement basses pour expliquer les expansions macroscopiques observées [Yu 13] [Bary 14]. Cependant, cette approche est souvent utilisée dans les simulations pour modéliser les pressions de gonflement liées aux Réactions Sulfatiques [Flatt 08] [Bary 08a].

Dilatation chimique

Lorsque le sulfate est en solution, le principal réactif limitant est la phase solide aluminat. L'expansion est créée par la différence de volume occupé par les réactifs et les produits de réaction. La précipitation ayant lieu dans les pores, il est généralement considéré qu'il est nécessaire d'avoir suffisamment d'ettringites dans le milieu pour générer une pression. Ce mécanisme d'expansion seuil est l'un des plus modélisé (cf. section 3.2).

Pour [Bui 16], l'ettringite et le gypse participent au gonflement des éprouvettes et l'expansion mesurée ne peut pas être uniquement déduite de la fraction volumique globale mesurée. Le gonflement observé macroscopiquement provient d'une compétition entre le gonflement dû à la précipitation d'ettringite, le retrait dû à la dissolution des phases solides réactives (phase aluminat, portlandite) et les phénomènes viscoélastiques issus du retrait.

L'expansion générée par l'ettringite lors de sa précipitation semble encore être un sujet de débat. Le mécanisme de dilatation chimique est le plus souvent modélisé et a été choisi pour notre modèle.

2.1.2 Réaction Sulfatique Externe (RSE)

La Réaction Sulfatique Externe est une pathologie exogène due à un milieu à forte concentration en sulfates en contact avec le béton. Le sulfate peut par exemple être présent dans l'eau de mer, la pollution ou les eaux souterraines [Planel 02] [Cefis 16]. Ce dernier point a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le cas de l'enfouissement des déchets radioactifs [Planel 02] [Dauzères 10].

La réaction est schématisée sur la Figure 2.1. Le sulfate diffusant au sein de la matrice cimentaire entraîne la précipitation de l'ettringite et du gypse par réaction

avec la phase solide aluminates (représentée ici de couleur rose pâle). Une précipitation abondante entraîne des gonflements locaux et ainsi la dégradation du matériau. Cette pathologie est généralement couplée avec la réaction de lixiviation. Cette dernière est caractérisée par la dissolution des phases solides de la pâte de ciment comme la portlandite (représentée dans le schéma par des hexagones de couleur bleu).

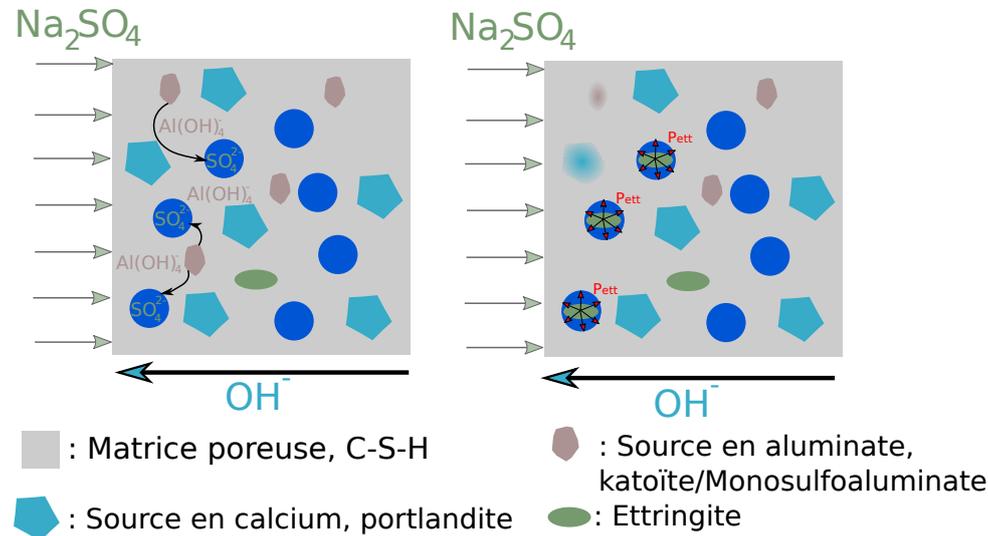


Figure 2.1: Illustration schématique de la Réaction Sulfatique Externe.

[Planel 02] [Planel 06] [Santhanam 02] ont mis en avant le profil typique des minéraux dans le cas d'une attaque sulfatique couplée à de la lixiviation. Le front d'attaque, de la peau externe du béton à sa zone à cœur, est divisé en trois zones (Figure 2.2 b) :

- Zone 1 : composée uniquement d'ettringite et de C-S-H . Dans la zone 1 de la Figure 2.2 b), l'ettringite n'est pas répartie de manière uniforme et il est observé une augmentation de l'ettringite entre le bord de l'éprouvette et en son centre. Ce gradient initial est issu de la dissolution de l'ettringite par la réaction de lixiviation. La lixiviation entraîne la dissolution des principales phases minéralogiques, comme les C-S-H et la portlandite. Par conséquent la zone présente une baisse de raideur et une augmentation de la diffusion effective [Heukamp 03] [Stora 09]. Une microfissuration semble visible dans cette zone.
- Zone 2 : composée d'ettringite et de gypse. Le gypse semble être créé par l'apport en sulfates de la solution externe et d'une quantité importante de calcium dans la zone de dissolution de la portlandite. Une fissuration parallèle à la surface d'attaque est visible dans cette zone. Elle est due au gonflement différentiel entre la zone attaquée et la zone saine [Cefis 16].
- Zone 3 : composée principalement par la portlandite et d'une phase minéralogique d'aluminates (monosulfoaluminates ou katoïte). Suivant la taille des éprouvettes et le chargement chimique, une fissuration transversale est observable dans cette zone [Planel 02].

La fissuration a principalement lieu dans la zone 2. Le faciès de fissuration est parallèle à la surface d'attaque entraînant l'écaillage de la pâte de ciment. L'expansion mesurée est quant à elle composée de deux parties. Une première partie appelée phase latente où l'ettringite commence à précipiter dans le matériau puis une phase d'expansion caractérisée par une accélération issue de la fissuration de l'éprouvette (cf. Figure 2.2 a).

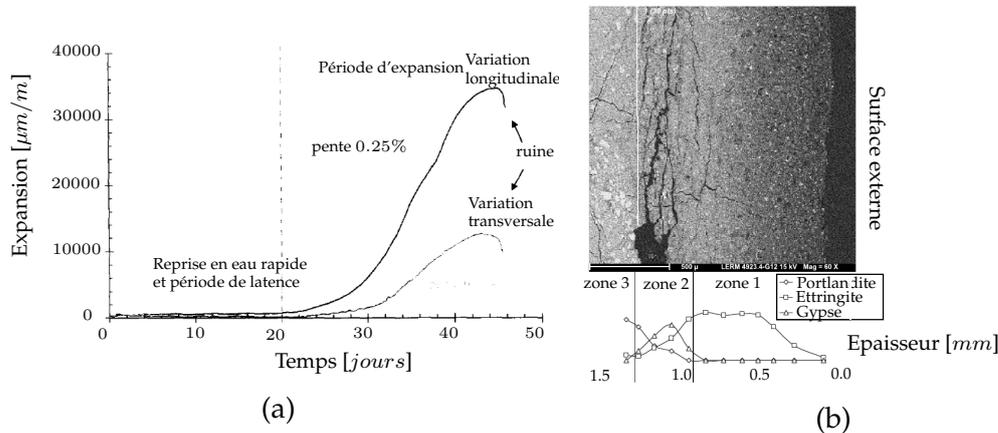


Figure 2.2: a) Expansion typique mesurée sur des éprouvettes soumises à de la RSE [Planel 02] b) zone de précipitation et fissuration observée lors d'attaque sulfatique externe [Planel 06].

La modélisation de la RSE nécessite un calcul de structure couplant mécanique, diffusion d'espèces et réaction chimique.

2.1.3 Réaction Sulfatique Interne (RSI)

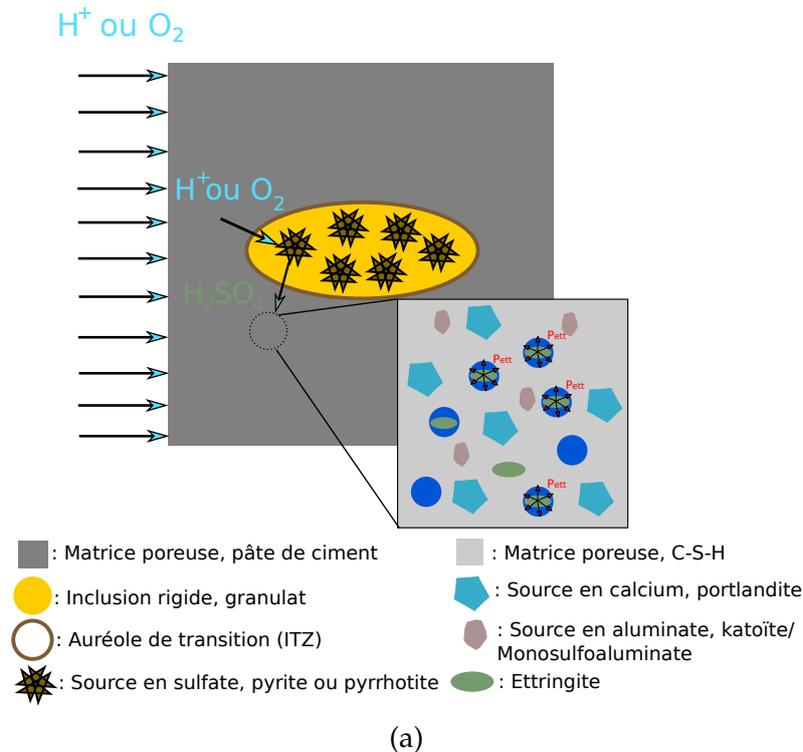
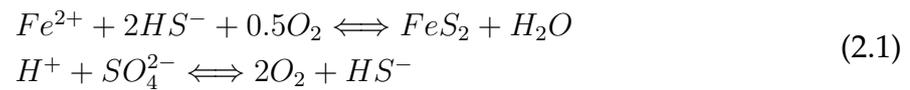
La Réaction Sulfatique Interne est une réaction endogène du béton. La source interne peut provenir des principaux composants du béton comme les granulats ou la pâte de ciment.

2.1.3.1 Réaction des granulats (RSIg)

Des granulats composés de sulfure de fer comme la pyrrhotite ou pyrite ($Fe_{1-x}S$ où x est compris entre 0 et 0.125) réagissent sous l'effet de l'oxydation¹. Le minéral se dissout induisant la mise en solution des ions sulfates le composant [Campos 16] [Oliveira 13] (cf. l'équation de dissolution de la pyrite (2.1)). En contact avec les phases aluminates du ciment, de l'ettringite ou du gypse est créé induisant des gonflements locaux et la dégradation du béton (voir le schéma de la Figure 2.3 a). Cette pathologie affecte certains barrages au Brésil et en Espagne [Campos 16] [Oliveira 13] (cf. Figure

1. L'oxydation est une réaction chimique entre un composant minéral et un oxydant comme le dioxygène O_2 et l'hydroxyde H^+ .

2.3 b). L'équation de dissolution de la pyrite s'écrit :



(b)

Figure 2.3: a) illustration schématique de la RSI b) photographie d'un barrage atteint de RSIg [Campos 16].

2.1.3.2 Réaction de la pâte de ciment (RSIc)

La Réaction Sulfatique Interne ou Delayed Ettringite Formation (DEF) a lieu lorsque le béton est soumis au cours de sa vie à une température comprise entre $65 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Brunetaud 05] [Kchakech 16]. La valeur seuil dépend entre autres de la concentration en alcalins dans la solution interstitielle [Sellier 18]. À partir de la température seuil, l'ettringite a perdu une grande quantité d'eau rendant la structure moléculaire amorphe et engendrant la dissolution du cristal [Zhou 01]. À cette température, l'équilibre thermodynamique du système favorise la dissolution de l'ettringite, la précipitation des monosulfoaluminates et la sorption des sulfates et des aluminates par les C-S-H [Salgues 13] [Taylor 01] [Damidot 93] [Divet 98] [Irbe 19] [Myers 15]. Lors de la phase d'exploitation, différentes réactions chimiques peuvent avoir lieu, dont la désorption des ions sulfates et aluminates [Barbarulo 02] et la dissolution des monosulfoaluminates [Taylor 01]. Lorsque suffisamment de sulfates, aluminium et calciums sont présents en solution, l'ettringite peut précipiter. Les alcalins ont un effet important sur le potentiel de précipitation de l'ettringite différée. En effet, la sorption des sulfates est favorisée par la présence des alcalins

[Divet 98]. La sorption étant un phénomène réversible, la cinétique de lessivage des alcalins (induit par l'environnement) favorise l'expansion du béton [Famy 01]. De plus, l'équilibre thermodynamique de précipitation de l'ettringite est favorisé par une faible concentration d'alcalins en solution [Damidot 93]. Notons que l'ensemble de ces réactions a lieu dans un milieu à forte humidité relative (de l'ordre de 90% *HR*) [Al Schamaa 15].

Impact de l'échauffement

La réaction est due à l'échauffement du matériau pendant l'hydratation ou au cours de sa vie. Dans le second cas, on parle de Réaction Sulfatique Interne tardive. Le béton peut subir un échauffement important au jeune âge pour différentes raisons :

- une structure massive refroidie lentement à cœur,
- la présence d'armatures qui favorisent l'échauffement de la structure [Briffaut 10] [Hilaire 14],
- une structure est coulée en plusieurs pièces [Al Schamaa 12],
- le rythme et la reprise de bétonnage [Salgues 13].

Dans le cas d'un échauffement tardif, les causes peuvent être :

- une structure à proximité de zones incendiées [Kchakech 16],
- un colis de stockage de déchets radioactifs (température dégagée par le colis [Barbarulo 02]),
- certaines structures de production d'énergie [Kchakech 16].

L'expansion dépend de la cinétique de l'échauffement et de la température maximum appliquée [Kchakech 16] [Brunetaud 05] [Baghdadi 08] (cf. Figure 2.4). Lors de l'échauffement, les ions aluminates peuvent précipiter en hydrogrenat ou en monosulfoaluminate ou peuvent être adsorbés par les C-S-H formant des *CASH* [Myers 15] [Barbarulo 02]. Pour [Salgues 13] [Sellier 18], cet effet, appelé effet pessimum, est issu de la variabilité des ions aluminates disponibles pour la précipitation de l'ettringite différée. Les auteurs proposent que, suivant la cinétique d'échauffement, la quantité d'hydrogrenat/katoïte silicaté et *CASH* augmente ce qui limite la future quantité d'ettringites. Ces deux phases aluminates n'empêchent pas la précipitation d'ettringite. Les expériences d'Irbe et collaborateurs [Irbe 19] ont observés la précipitation d'ettringite dans un environnement contenant uniquement des *CASH* comme source d'aluminium. Dans les simulations de Réaction Sulfatique Externe, Soive et co-auteur [Soive 16] considèrent que la phase aluminate principale est la katoïte silicatée. L'expansion obtenue et donc la quantité d'ettringite précipitée dépendent des phases aluminates majoritaires. Plus les phases sont stables, plus il est nécessaire de fournir une grande quantité de sulfates pour générer la précipitation de l'ettringite. La quantité d'ettringites diminue ainsi pour une même source en sulfates. L'effet pessimum de l'échauffement est aussi dépendant de la teneur en alcalins. Les

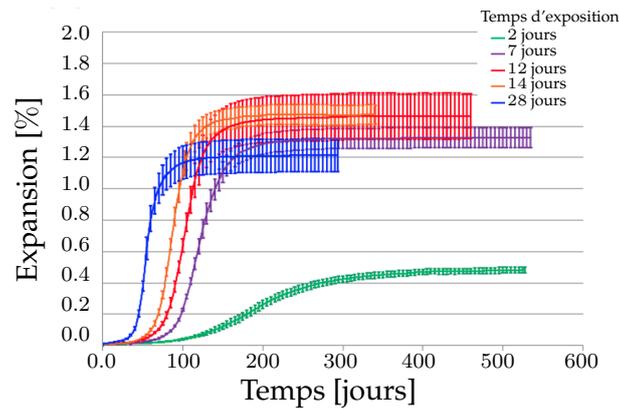
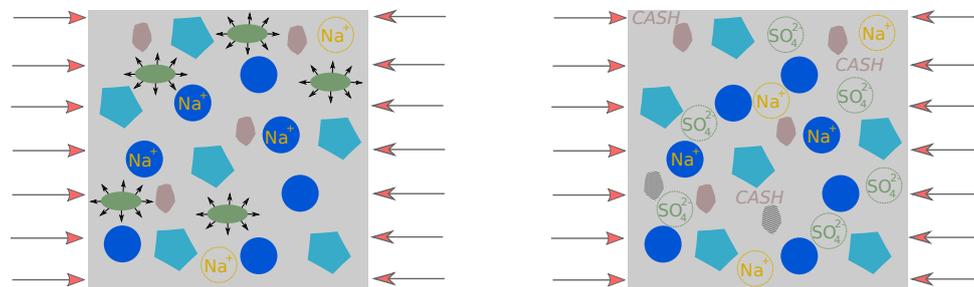


Figure 2.4: Évolution de l'expansion suivant le temps d'échauffement, cure à 71 °C pour différents temps d'exposition : 2, 7, 12, 14 et 28 jours.

Chargement thermique



Phase d'exploitation

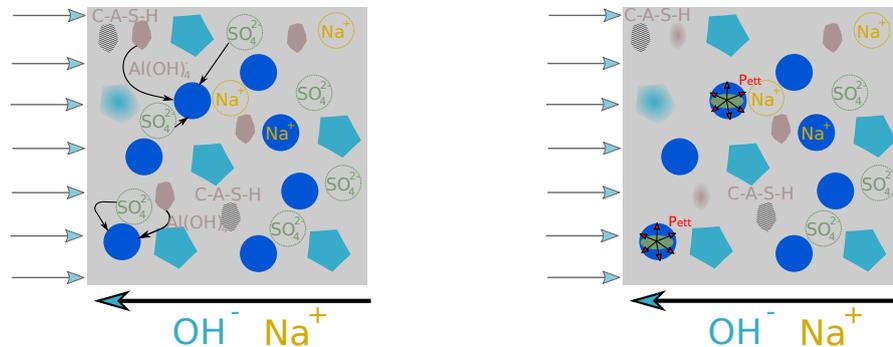


Figure 2.5: Illustration schématique de la RSIC

alcalins impactent la température seuil de dissolution de l'ettringite et donc la cinétique chimique du milieu lors de l'échauffement [Sellier 18] [Damidot 92].

Le schéma de la Figure 2.5 résume l'ensemble des processus de la RSIC. Sur les schémas du haut, il est représenté la dissolution de l'ettringite induite par le champ thermique extérieur. Les ions composant l'ettringite sont adsorbés ou précipitent dans d'autres phases solides du milieu poreux. Certaines phases aluminates sont dites stables, c'est-à-dire qu'elles ne seront pas disponibles pour la reprécipitation de

l'ettringite. Les schémas du dessous représentent le départ des alcalins, ce qui induit la mise en solution des ions sulfates et la précipitation de l'ettringite.

Impact mécanique

La RSIC est la déformation différée du béton admettant l'expansion la plus importante [Martin 10]. En effet, la Réaction Alkali Silice (RAS) entraîne une déformation autour de 0.5 % [Martin 10], la dessiccation autour de 0.01 % [De Sa 07], et la déformation due à la RSIC peut atteindre 2 % [Al Schamaa 12]. La courbe d'expansion en fonction du temps a une forme de sigmoïde (cf. Figure 2.4 et Figure 2.6).

Pour [Taylor 01], l'origine de l'expansion est due au gonflement local au niveau des C-S-H. Après l'échauffement, une grande quantité de monosulfoaluminates est imbriquée dans les C-S-H. Lors de la désorption des ions, l'ettringite peut précipiter et générer des gonflements (les pores des C-S-H est une zone propice au gonflement d'après la théorie de la pression de cristallisation). Les C-S-H étant homogènes dans la matrice cimentaire, cela entraîne un gonflement homogène de la pâte de ciment. Par déformations différentielles entre la pâte de ciment et le granulat, une fissuration a lieu dans la zone de l'ITZ. De l'ettringite et de la portlandite peuvent précipiter dans les fissures sans causer d'expansion. [Diamond 02] critique ce mécanisme mettant en avant le fait que de l'ettringite dans des fissures fines peut mettre le milieu sous pression et l'endommager. De plus, l'hypothèse de [Taylor 01] n'explique pas l'influence des granulats dans l'expansion macroscopique mesurée [Malbois 17] [Brunetaud 05]. Pour [Diamond 02], l'ettringite précipite majoritairement dans l'ITZ, les pores capillaires et les fissures. Pour [Brunetaud 05], la précipitation de l'ettringite au niveau de l'ITZ est due à une fissuration à l'interface. Cette fissuration est issue de l'expansion de la pâte de ciment par la précipitation de l'ettringite ou peut être due à des retraits thermiques lors de l'hydratation [Al Schamaa 12] [Malbois 17]. L'effet de la nature des granulats sera détaillé par la suite du document (section 2.3.3). [Brunetaud 05] propose une autre interprétation à quatre phases de l'expansion observée (voir Figure 2.6) :

1. Phase initiale : l'ettringite est instable. La durée de cette phase dépend principalement de la teneur en alcalins et de la température. Elle s'arrête à la fin de l'échauffement.
2. La phase latente : cette phase commence au retour à la température ambiante. Elle est caractérisée par un faible gonflement homogène de la pâte de ciment issu d'une précipitation au sein des grains d'Hadley [Brunetaud 05]. Les grains d'Hadley sont issus d'un décollement entre les grains de ciment anhydre et leurs auréoles de C-S-H. La répartition des grains d'Hadley étant homogène dans la pâte de ciment, l'expansion est homogène. La fissuration à l'ITZ marque la fin de la période de latence et se traduit par une baisse du module d'Young dynamique.
3. Phase d'accélération des dégradations : l'ettringite se forme dans les fissures, en

particulier à l'ITZ.

4. Phase de Stabilisation : la stabilisation est soit mécanique, le matériau résiste au gonflement, soit chimique, les ions en solution ne sont plus disponibles.

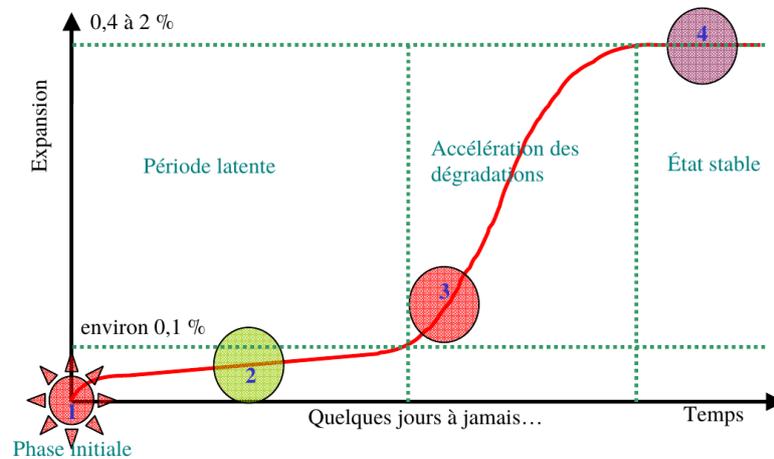


Figure 2.6: Mécanismes d'expansion proposés par [Brunetaud 05].

Enfin, la RSIc est caractérisée par une fissuration diffuse [Kchakech 16] induisant une augmentation des propriétés de transport [Al Schamaa 12] et une diminution des propriétés mécaniques apparentes des éprouvettes de béton [Malbois 17] [Al Schamaa 12] [Martin 10] [Brunetaud 05] [Pavoine 12]. Cette perte de raideur peut être suivie d'une légère augmentation de la rigidité due à la précipitation de l'ettringite différée dans les fissures [Malbois 17] [Al Schamaa 12].

Les Réactions Sulfatiques Internes sont issues de la réaction entre une microstructure riche en sulfate et un environnement particulier. Un modèle mésoscopique doit prendre en compte les différentes causes de la RSI ainsi qu'identifier des paramètres pertinents modélisant la variabilité des microstructures initiales.

2.1.4 Conclusion sur les effets de structures

L'expansion mesurée n'est pas due à un effet matériaux, mais à un effet structure. Le gradient de précipitation de l'ettringite entraîne un gradient d'expansion. Pour différentes pathologies, un effet de la taille des éprouvettes a été mis en évidence dans la mesure de l'expansion [El Hachem 12b] [Planel 02] [Cefis 16] [Leklou 08] [Jabbour 18].

Les Réactions Sulfatiques sont caractérisées par une chimie complexe : milieu hétérogène pour la RSIg, phénomène de sorption pour la RSIc, précipitation d'ettringite et dissolution des autres phases solides... Les localisations des précipitations d'ettringite modifient l'expansion et les profils de rupture. Un modèle mésoscopique doit modéliser les effets chimio-mécaniques locaux afin de décrire la réponse macroscopique du système.

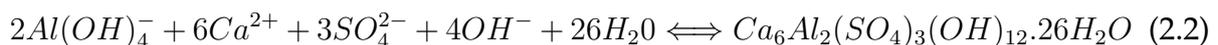
2.2 Rôle de la thermodynamique de précipitation d'ettringite

Les réactions sulfatiques sont des réactions caractérisées par une forte précipitation de l'ettringite au sein de la matrice cimentaire engendrant le gonflement et la dégradation du béton. Pour les prendre en compte un modèle chimique est nécessaire. Afin de limiter la complexité d'un tel modèle, cette section est consacrée à la description des facteurs influant sur la précipitation de l'ettringite. La précipitation de l'ettringite dépend de l'équilibre thermodynamique chimique du milieu poreux. Une introduction à la thermodynamique chimique est présentée à l'annexe B. La précipitation d'une espèce dépend de plusieurs points qui sont par la suite traités pour l'ettringite :

1. la concentration des réactifs dans le milieu (2.2.1),
2. la température appliquée au système. La loi de Vant'Hoff est utilisée pour lier la constante de réaction avec la variation de température [Damidot 92] [Salgues 13] (2.2.2),
3. l'électronégativité du système (2.2.3),
4. potentiellement la pression exercée sur le solide (2.2.4),
5. potentiellement le potentiel chimique du solvant (2.2.5).

2.2.1 Réactifs limitants

La précipitation de l'ettringite s'écrit :



L'ettringite est composée de sulfates SO_4^{2-} , d'aluminates $Al(OH)_4^-$, de calcium Ca^{2+} , d'ions hydroxyde OH^- et d'eau H_2O . L'ensemble de ces composants influe sur la précipitation au sein de la matrice cimentaire.

Les principaux réactifs limitants sont les sulfates et les aluminates. Généralement, le rapport entre les concentrations de sulfates et d'aluminates est un bon indicateur pour décrire la réponse du matériau aux attaques sulfatiques. Suivant sa valeur, l'équilibre thermodynamique du système peut entraîner la précipitation de phases sulfatées comme les monosulfoaluminates ou l'ettringite.

Dans le cas des RSI, la teneur initiale en sulfates dans les granulats et la pâte de ciment pilote la cinétique d'expansion. Les ciments étudiés dans le cas de la RSIc sont le plus souvent des ciments fortement gypsés [Baghdadi 08] [Martin 10] [Al Schamaa 12]. Néanmoins, des cas de gonflements ont aussi été mis en évidence dans des ciments pauvres en sulfates [Martin 10]. Cela met en avant l'importance des aluminates dans l'expansion du béton.

Dans le cas des études de RSE, la phase aluminate est le réactif limitant étant donné

que la teneur en sulfates est en grande quantité [Whittaker 15] [Yu 13] [Lotenbach 10]. [Yu 13] [Lotenbach 10] ont d'ailleurs montré que le front d'attaque des ions sulfates dépend de la consommation des aluminates et avance plus rapidement pour des hautes concentrations. La cinétique de gonflement de l'échantillon et sa dégradation augmente avec la concentration en sulfates dans l'environnement [El Hachem 12b] [Whittaker 15] (cf. Figure 2.7 a). Pour certains auteurs, cet effet est dû à la précipitation plus importante de gypse [Whittaker 15].

La teneur en aluminates de la pâte de ciment dépend en grande partie de la teneur en C_3A du clinker. La quantité d'ettringite précipitées et l'expansion mesurée diminuent avec la teneur en C_3A , pour la RSE [El Hachem 11] [El Hachem 12a] [Ouyang 88] (cf. Figure 2.7 b), la RSIC [Martin 10] [Leklou 08] et la RSIG [Oliveira 13] [Ouyang 88]. De plus, dans le cas de la RSIC la quantité de phases solides aluminates stables disponibles est fonction de l'histoire thermique du matériau [Salgues 13] [Kchakech 16].

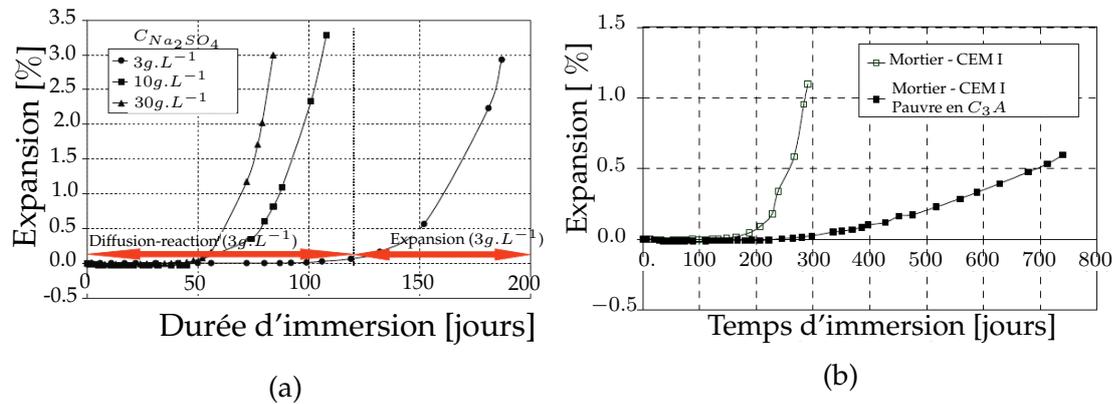


Figure 2.7: Impact de la teneur en sulfates et aluminates sur l'expansion mesurée (RSE) : a) impact de la teneur en sulfates dans l'environnement [El Hachem 12b] et b) impact de la teneur en aluminates dans le mortier [El Hachem 11].

Les ions hydroxydes et le calcium sont les espèces les plus présentes dans le ciment et sont rarement considérés comme des réactifs limitants. La concentration de ces deux espèces en solution est fonction de la quantité de portlandites et de C-S-H dans le milieu [Heukamp 03] [Constantinides 04]. L'ettringite est une espèce dépendante du pH et n'est pas stable pour des pH inférieurs à 10.7 à température ambiante [Yamada 17]. Ainsi, le comportement des réactions de gonflement évolue en fonction du pH de la solution de conservation. Pour des solutions de conservation dont le pH est contrôlé, des expansions importantes dans le cas de RSE sont obtenues [Planel 06] [Soive 16] [Whittaker 15] [El Hachem 12a].

La précipitation de l'ettringite dépend des concentrations des différents constituants qui le composent et particulièrement des ions sulfates et aluminates qui sont les principaux réactifs limitants.

2.2.2 Effets de la température

La température a une influence sur :

- la dilatation du ciment [De Sa 07],
- l'accélération de la diffusion des espèces [Lalan 16] [Salgues 13],
- la modification de l'équilibre thermodynamique du système [Damidot 92] [Lalan 16]. À haute température, l'ettringite n'est plus la phase sulfatée la plus stable et se dissout. Sa solubilité est 10^4 fois plus grande à 85°C qu'à 20°C [Salgues 13] [Damidot 92].

Ces trois phénomènes combinés peuvent influencer la cinétique d'expansion et de dégradation du matériau.

Dans le cas d'une RSE, les expériences de [Hekal 02] concernant des éprouvettes de pâte de ciment plongées dans une solution de sulfate de magnésium (MgSO_4) pour des températures de 20°C et de 60°C ne montrent pas d'effet important de la température dans la cinétique de dégradation pour différentes compositions. Des résultats différents ont été observés par [Aköz 99] dans le cas d'éprouvettes de mortier plongées dans des solutions de sulfate de sodium et de sulfate de magnésium pour des températures de 20°C et de 40°C . L'agitation moléculaire augmente avec la température et donc le transport de sulfates au sein du matériau. La quantité de sulfates sorbées par les C-S-H augmente également [Divet 98] [Barbarulo 02]. L'ensemble peut donc induire un faible effet de la température dans la cinétique de pénétration des ions sulfates au sein du matériau [Aköz 99]. Les auteurs n'ont pas trouvé de tendance significative de l'effet de la température sur la cinétique de dégradation pour plusieurs mortiers. **L'effet de la température sur la RSE est ainsi difficile à estimer.**

Dans le cas de la RSIC, la température extérieure semble avoir un impact significatif sur la cinétique d'expansion et sur l'expansion maximum mesurée (Figure 2.8) [Flatt 08] [Baghdadi 08]. Une température élevée entraîne une diminution de l'amplitude et une accélération de la cinétique d'expansion. Notons que l'influence de la température sur l'expansion mesurée est dépendante de l'histoire thermique de l'échantillon (Figure 2.9). En effet [Baghdadi 08], a étudié des éprouvettes pour une température de 20°C et de 38°C lors de la Réaction Sulfatique. Pour un échauffement au jeune âge de 85°C pendant 1 jour, l'expansion mesurée est accélérée avec la température. Pour un échauffement au jeune âge de 80°C pendant 3 jours, le comportement des éprouvettes varie. L'éprouvette soumise à une température de 38°C lors de l'attaque sulfatique a une expansion moindre que l'éprouvette conservée à 20°C .

La température accélère le processus de transport d'espèces et donc la cinétique de dégradation. Ce phénomène n'est pas observé pour toutes les expériences. L'effet de la température semble dépendre de la microstructure dans le cas de la RSIC.

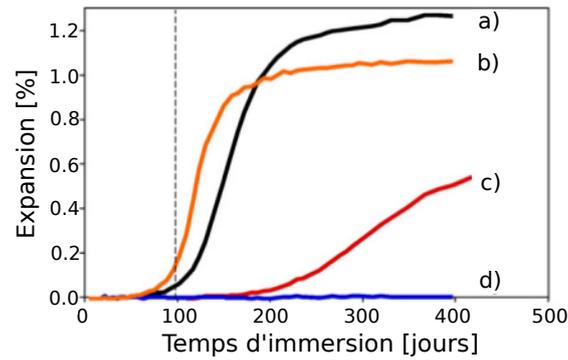


Figure 2.8: Effet de la température de conservation sur l'expansion d'un mortier [Flatt 08] : a) conservation continue à 20 °C, b) 20°C pendant 98 jours puis stockage à 38°C, c) 38°C pendant 98 jours puis stockage à 20°C et d) conservation continue à 38°C.

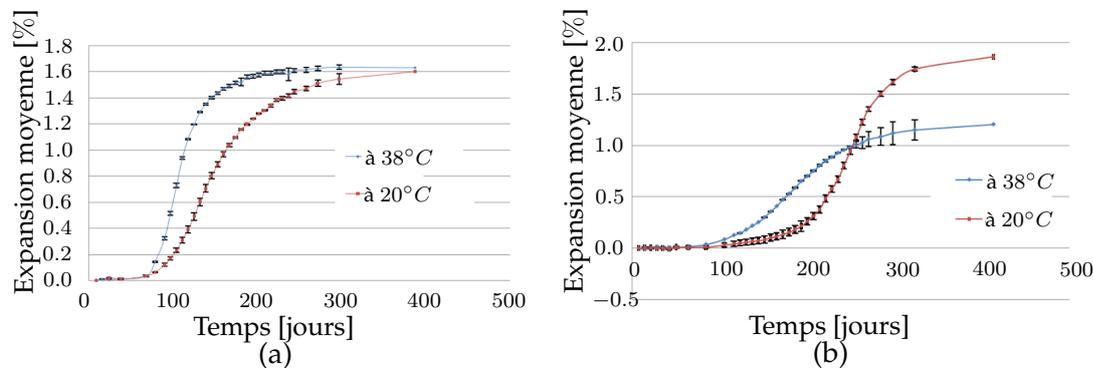


Figure 2.9: Impact de la température de conservation à 20°C et 38°C sur l'expansion macroscopique mesurée pour deux types d'échauffement au jeune âge (cas de la RSIC) a) échauffement de 80°C pendant un jour et b) échauffement de 80°C pendant trois jours.

2.2.3 Électrochimie : impact de la solution de conservation

La composition de la solution de conservation modifie l'électronégativité du système et influe sur la précipitation de l'ettringite. La solution de conservation est la solution dans laquelle sont plongées les éprouvettes lors d'une attaque sulfatique. Suivant les pathologies considérées, les conséquences peuvent être plus ou moins importantes. On s'intéresse ici à l'impact des alcalins sur les expansions observées, l'impact dû au pH ayant été abordé précédemment.

Dans le cas des attaques sulfatiques externes, la solution de conservation est composée de sulfates et d'un alcalin, le sulfate de sodium $NaSO_4$, le sulfate de magnésium $MgSO_4$, ou le sulfate de lithium $LiSO_4$. Les expansions mesurées dépendent du cation présent dans la solution [Whittaker 15].

Dans le cas de la RSIC, les alcalins ont un double effet sur l'ettringite [Damidot 93] : à court terme, le coefficient de solubilité de l'ettringite augmente et à long terme, la chute de la teneur en alcalins favorise la précipitation tardive de l'ettringite. Ainsi, l'expansion finale mesurée augmente avec la teneur initiale en alcalins dans

le béton [Brunetaud 05] [Pavoine 12]. La chute de la teneur en alcalins induit la libération des ions sulfates présents dans les C-S-H permettant la précipitation de l'ettringite [Taylor 01] [Divet 98] [Salgues 13]. Les pathologies de lixiviation et de Réaction Alkali Silice² peuvent déclencher la RSIC par le départ des alcalins dans la solution interstitielle [Martin 10] [Salgues 13]. Pour [Diamond 00], la RSIC ne peut avoir lieu que si le béton subit l'une de ces pathologies. [Martin 10] a effectué une expérience où des éprouvettes RSIC sont scellées après leur coulage, c'est-à-dire recouvertes d'aluminium, puis immergées au bout d'un certain temps. Le scellement permet d'éviter une évolution de l'état hydrique de l'éprouvette. L'expansion débute directement après l'immersion de l'éprouvette. L'auteur remarque une diminution du temps de latence. Pour lui, cette diminution implique que la réaction a déjà commencé et que l'humidification de l'éprouvette entraîne une expansion se déclarant beaucoup plus rapidement. Cela met en avant l'importance du départ des alcalins dans le déclenchement de la RSIC.

La cinétique du départ des alcalins dépend de la solution de conservation, l'eau étant le milieu permettant une expansion et une cinétique les plus importantes [Famy 01] (Figure 2.10). Comme pour la RSE, une influence du renouvellement de la solution de conservation sur l'expansion mesurée a été observée [Bouzabata 12b]. La solution de conservation permet une dissolution plus importante des hydrates et accélère donc l'expansion.

La concentration en alcalins dans le milieu influe sur les cinétiques de dégradation et d'expansion. Le modèle chimique devra prendre en compte l'impact de l'électronégativité dans l'équilibre chimique.

2.2.4 Impact mécanique : effet du confinement

Sous un chargement de compression constant, l'expansion mesurée dans la direction de sollicitation est bien moindre que dans le cas d'une expansion libre. Ce processus s'appelle "l'anisotropie induite" et est caractérisée par une contrainte de gonflement plus faible dans la direction de chargement maximum. Ce processus peut être séparé en deux phénomènes :

1. une redirection des fissures : dans un géomatériau comportant des fissures sous pression, il est observé une redirection de la propagation des fissures parallèlement à la direction du chargement de compression maximum. Ce phénomène est, par exemple, observé dans des roches sous pression hydrique [Papachristos 17] [Rorato 16], dans le cas de la Réaction Alkali Silice du béton [Charpin 13] [Multon 03] [Larive 98] et dans le cas de la RSIC [Bouzabata 12a] [Thiebaut 18],

2. La Réaction Alkali Silice est une réaction entre les granulats et la pâte de ciment induisant une consommation des alcalins en solution

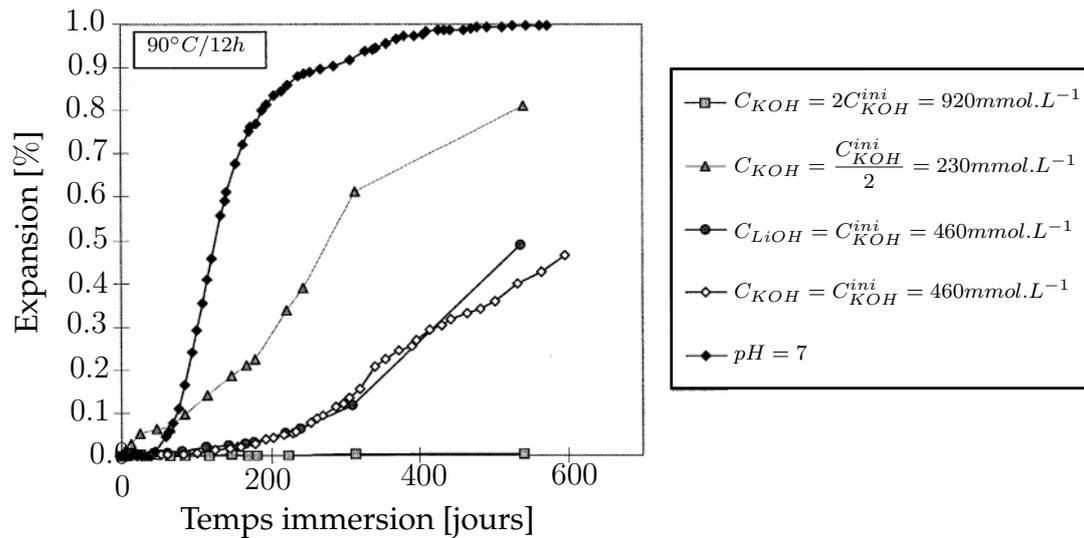


Figure 2.10: Effet de la concentration de la solution de conservation [Famy 01]. La solution porale a une concentration en hydroxyde de potassium KOH de concentration de $460 \text{ [mmol.L}^{-1}]$.

- un impact sur la thermodynamique de précipitation : comme indiqué précédemment, une contrainte appliquée à un système influence l'évolution de l'équilibre thermodynamique chimique [Bower 12] [Brassart 13], le transport des espèces chimiques [Miehe 16] [Bower 12] et les déformations chimiques associées [Miehe 16]. Dans le cas de l'ettringite, [Bary 14] propose une prise en compte du terme de pression dans la cinétique de précipitation de l'ettringite modélisant l'effet de la pressurisation dans l'équilibre thermodynamique de précipitation. Il semble donc que dans un matériau pressurisé, le potentiel chimique du cristal ne peut être négligé (ce qui est habituellement effectué cf. annexe B). L'impact des contraintes dans l'équilibre thermodynamique global semble plus ou moins prédominant suivant le matériau étudié.

Le premier phénomène sera investigué par un calcul de structure (section 8.2.3) et une proposition d'une expression du potentiel chimique du solide sera détaillée dans la section 5.3.2.1.

Le fait de confiner une éprouvette modifie le faciès de rupture dû à des effets de structure mais cela modifie aussi l'équilibre local chimique. La mécanique peut dans certains cas influencer la chimie.

2.2.5 Impact de l'humidité relative, potentiel chimique de l'eau

Une molécule d'ettringite est composée de 32 molécules d'eau. Ainsi, comme pour la Réaction Alkali Silice [Poyet 03], il existe une humidité relative seuil à partir de laquelle la réaction a lieu [Al Schamaa 12] [Graf 07] [Martin 10]. La valeur seuil d'humidité/saturation diffère suivant les auteurs (saturation de 0.95 [Martin 10], 92% d'humidité relative [Graf 07], 98% d'humidité relative (HR) [Al Schamaa 12]).

La communauté s'accorde sur le fait que la RSIC a lieu pour une humidité relative supérieure à 90%, bien supérieure au seuil de la RAS [Martin 10] et que l'expansion augmente avec l'humidité relative du milieu (cf. Figure 2.11).

Dans le cas de la RSE [Cefis 16] [Cefis 17] ont trouvé aussi un impact du séchage sur les cinétiques de gonflement et de dégradation d'éprouvettes. Pour des éprouvettes partiellement immergées, il a été mesuré des expansions dans les zones en contact avec la solution de conservation.

L'absence d'eau ou une humidité relative trop faible peut arrêter la précipitation de l'ettringite. Dans le cas de la RSIC, [Martin 10] a effectué un séchage brutal de ses éprouvettes, passant d'éprouvettes immergées à un milieu à 30 % d'humidité relative, entraînant l'arrêt de la réaction. Le séchage brutal entraîne un retrait de dessiccation de l'éprouvette et une perte de masse. La perte de masse peut être expliquée par le départ de l'eau dans la porosité capillaire, mais aussi par l'eau partant des cristaux d'ettringite qui peuvent plus ou moins migrer en fonction de leur position dans la structure cristalline [Martin 10]. Une immersion tardive d'éprouvette initialement scellée ou dans un milieu à faible humidité relative entraîne un retard dans le déclenchement de la RSIC [Bouzabata 12b] [Martin 10]. Selon [Malbois 19], l'expansion générée par la RSIC a uniquement lieu lorsque les éprouvettes sont plongées en solution. Des expériences de séchage et imbibition ont montré que la partie séchage n'a qu'un effet de retard dans la cinétique d'expansion macroscopique.

Enfin, [Baquerizo 16] ont étudié expérimentalement et numériquement la stabilité de l'ettringite pour différentes humidités relatives. Ils ont mis en évidence que dans le cas du séchage l'ettringite est stable jusqu'à une humidité relative de 30%. Lorsque le solide subit une humidification, l'ettringite se reforme autour de 60%. Ces valeurs ont été obtenues à température ambiante et sont bien en dessous des valeurs seuil mesurées macroscopiquement [Al Schamaa 12]. Les simulations de [Albert 06] ont mis en avant l'influence importante du potentiel chimique de l'eau sur la stabilité de l'ettringite. Enfin, comme indiqué dans [Ouedraogo 07] et plus largement dans les travaux de [Bénet 17] [Mrani 97], l'intérêt du potentiel chimique est de prendre en compte les termes d'interaction entre les différentes physiques. La formulation du potentiel chimique de l'eau dans le milieu poreux n'est pas la même que dans l'eau pure ce qui peut expliquer la différence de l'humidité seuil entre celle observée à l'échelle cristalline [Baquerizo 16] et celle observée à l'échelle d'une éprouvette [Al Schamaa 12]. **Ainsi, il semble qu'une simulation prenant en compte le potentiel chimique de l'eau permettrait d'expliquer et d'estimer l'effet de saturation seuil observé sur l'expansion mesurée expérimentalement.**

2.3 Rôle de la microstructure

Cette partie traite de l'impact de la microstructure sur la cinétique d'expansion et de dégradation d'éprouvettes atteintes de Réactions Sulfatiques. Elle vise comme la

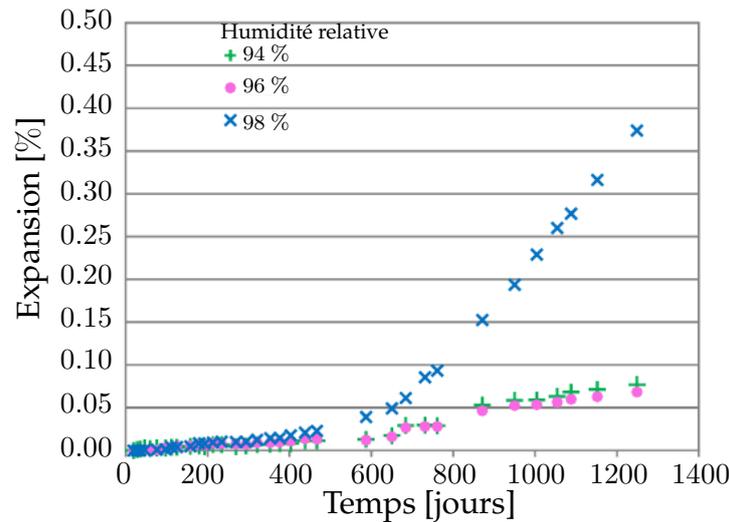


Figure 2.11: Effet de l'humidité dans l'équilibre thermodynamique de l'ettringite et ses conséquences sur les gonflements observés [Al Schamaa 15].

précédente à dégager les phénomènes à modéliser en priorité.

2.3.1 Finesse du ciment

L'expansion des éprouvettes atteintes de Réactions Sulfatiques augmente avec la surface spécifique des grains du ciment [Planel 02] [Pavoine 12]. Un ciment avec une surface spécifique de grain faible donne une pâte de ciment poreuse ce qui induit une augmentation du coefficient de diffusion effectif et une diminution du module d'Young. [Pavoine 12] indiquent qu'un ciment fin entraîne une accélération du processus d'hydratation provoquant une montée en température et modifie la réponse du béton à la RSIC.

Un modélisation élaborée d'hydratation pourrait prendre en compte cet effet. Pour notre part, nous nous sommes intéressé à d'autres effets de microstructure.

2.3.2 Effet des additions

Les additions modifient la microstructure de la pâte de ciment diminuant la porosité et pouvant dans certains cas modifier la minéralogie.

Les cendres volantes réduisent l'impact des Réactions Sulfatiques Internes et Externe [Ouyang 88] [Asamoto 17] [Sahmaran 07] [Leklou 16] [Whittaker 15]. Elles sont riches en alumines (Al_2O_3) et en silices. Les alumines modifient l'équilibre thermodynamique favorisant la précipitation des monosulfoaluminates comme phases sulfatées. De plus, dans le cas de la RSIC, les ions aluminates présents en solution peuvent être adsorbés ou réagir avec les C-S-H [Barbarulo 02] [Irbe 19] [Myers 15] diminuant la quantité de sites disponibles pour les ions sulfates [Leklou 16]. La silice réagit avec la portlandite et précipite des C-S-H (réaction pouzzolanique). Comme indiqué dans [Leklou 16], la réaction pouzzolanique fait diminuer le pH en solution, réduisant ainsi la quantité de

sulfates adsorbés [Divet 98].

[Asamoto 17] et [Al Schamaa 16] ont mis en évidence que des fillers calcaires facilitent l'expansion d'éprouvettes atteintes de RSIc. Pour [Asamoto 17], une expansion plus importante des éprouvettes est due à la présence de monocarbonates stabilisant l'ettringite.

Enfin, ils existent d'autres adjuvants modifiant le comportement du matériau cimentaire aux réactions sulfatiques (voir [Whittaker 15] [Salgues 13]).

Comme pour la finesse du ciment, une modélisation d'hydratation élaborée serait nécessaire afin de prendre en compte ces phénomènes.

2.3.3 Effet des granulats

Tout d'abord, l'expansion varie suivant le matériau (ciment, mortier ou béton). Dans le cas de la RSE, [Asamoto 17] a montré des expansions plus importantes pour des éprouvettes de mortier que pour celles en ciment et cette expansion augmentent avec le taux de sable [Ouyang 88]. Dans le cas de la RSIg, l'effet semble inverse : l'expansion diminue avec la fraction volumique de granulats [Ouyang 88].

[Al Schamaa 12] [Al Schamaa 16] ont étudié l'impact de la granulométrie du sable calcaire sur la réponse mécanique des éprouvettes en mortier atteintes de RSIc (voir Figure 2.12). Pour une même fraction volumique, il est observé que l'expansion augmente avec la taille des sables. Cet effet pourrait être dû à une augmentation de la connexion des pores accélérant la diffusion des ions [Al Schamaa 16]. [Al Schamaa 12] et [Al Schamaa 16] ont aussi mis en avant que pour un même rayon de granulat, l'expansion augmente avec la fraction volumique des granulats. Pour les auteurs, les effets observés sont principalement dus à l'effet de l'auréole de transition. **La surface spécifique de l'ITZ augmente avec la fraction volumique de granulats, accélérant le processus de diffusion.** Notons que les différents mortiers ont leur rapport e/c effectif qui augmente avec la fraction volumique de sable [Al Schamaa 16] ce qui peut modifier la réponse du matériau (cf. chapitre 1).

Dans [GrattanBellew 98], les auteurs ont observé que l'expansion d'éprouvettes de mortier atteint de la RSIc est inversement proportionnelle à la surface spécifique des granulats. Ces résultats diffèrent donc des observations effectuées par [Al Schamaa 16].

L'expansion d'une éprouvette en béton ayant des granulats siliceux est plus importante que celle avec des granulats calcaires dans le cas de la RSIc. La différence d'expansion mesurée peut s'expliquer par une microfissuration de l'ITZ au jeune âge [GrattanBellew 98] [Al Schamaa 12] [Brunetaud 05] [Malbois 17]. En effet, l'ITZ des granulats siliceux est plus faible que celle des granulats calcaires [Keinde 14]. Cela semble cependant en contradiction avec les résultats de [Asamoto 17].

Les bétons comportant des granulats réactifs atteints de la Réaction Alkali Silice (RAS) et de la RSIc ont des expansions supérieures à des éprouvettes uniquement atteintes de la pathologie sulfatique [Martin 10] [Bouzabata 12b] [Jabbour 18]. La

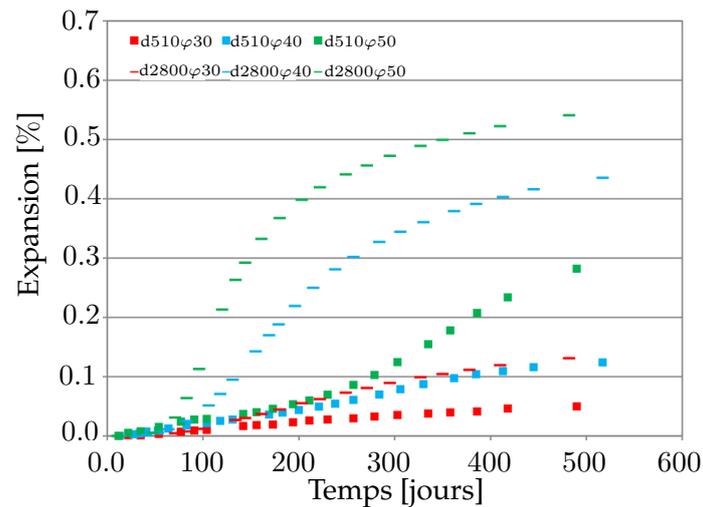


Figure 2.12: Effet de la granulométrie sur l'expansion mesurée [Al Schamaa 12]. Légende : $dX\varphi Y$, X : diamètre moyen des granulats, Y : fraction volumique.

RAS consomme des alcalins ce qui accélère la désorption des ions sulfates et donc la précipitation de l'ettringite. Des gonflements locaux provoqués par le gel de silice, produit de la RAS, modifient l'expansion macroscopique ainsi que la fissuration interne du matériau.

2.3.4 Effet de la fissuration

Dans l'étude des réactions sulfatiques, des cycles de séchage/imbibition peuvent être mis en œuvre. La conséquence des cycles est d'accélérer le processus de vieillissement (cas de la RSE [Sahmaran 07], RSIC [Leklou 08] [Iffstar 07] [Brunetaud 05]). La fissuration accélère le processus de diffusion des espèces chimiques [Idiart 09] et augmente la cinétique d'expansion [Leklou 08].

Un couplage fort fissuration-diffusion devra donc être modélisé.

2.3.5 Effet du rapport e/c

L'augmentation du rapport eau sur ciment, e/c , de la pâte de ciment induit une accélération de la cinétique de gonflement pour chaque attaque sulfatique [El Hachem 12a] [Ouyang 88] [Leklou 08]. Cela semble lié à l'augmentation de la porosité influant sur les propriétés poro-mécaniques, coefficient de diffusion et limite à la rupture du matériau [El Hachem 12a] [Tognevi 12] [Haeckerd 05].

Le modèle d'hydratation devra estimer l'impact du rapport e/c sur les propriétés effectives du matériau.

2.4 Conclusion

Les réactions sulfatiques sont des réactions chimiques caractérisées par une forte précipitation d'ettringite dans le matériau. La précipitation engendre l'expansion du matériau et sa dégradation par des déformations différenciées dans la structure. L'expansion mesurée dépend de plusieurs paramètres : la microstructure du béton, la température, la solution de conservation ... Il a été proposé dans cette étude bibliographique de diviser les phénomènes en deux parties : une impactant l'équilibre thermodynamique de précipitation de l'ettringite et l'autre intervenant dans les paramètres mécaniques et diffusifs. Les facteurs impactant la précipitation de l'ettringite sont nombreux et la compréhension de l'ensemble n'est pas triviale dû à la nature multi physique de l'étude. Par exemple, des effets d'échelles ont été observés et ne peuvent être déduits uniquement par les phénomènes de transport [Jabbour 18]. Les phénomènes locaux de précipitation de l'ettringite modifient la cinétique d'expansion de l'éprouvette. Les résultats des études expérimentales des réactions sulfatiques sont donc difficiles à interpréter étant donné que l'expansion mesurée dépend des phénomènes de transport d'espèces (le phénomène est accéléré dans un milieu fissuré), les réactions chimiques et la réponse mécanique structurelle de l'éprouvette.

Nous retenons pour la suite que le modèle à l'échelle mésoscopique doit pouvoir estimer l'impact des propriétés mécaniques et chimiques locales sur la cinétique de dégradation du matériau. Il est nécessaire de modéliser les différentes sources pouvant modifier l'équilibre de précipitation de l'ettringite comme les réactifs limitants et l'impact des alcalins. L'impact de la température, l'effet du confinement et le potentiel chimique de l'eau sur l'équilibre thermodynamique ne seront pas pris en compte. Enfin, comme il a été résumé dans le chapitre 1, la microstructure a un rôle dominant dans la cinétique de dégradation et il est donc nécessaire d'estimer la microstructure et ses propriétés.

Chapitre 3

Modélisation des réactions sulfatiques

Ce chapitre est consacré à la modélisation chimio-mécanique des Réactions Sulfatiques. Le chapitre 2 a mis en avant que les phénomènes liés aux réactions sulfatiques font interagir trois domaines de la physique : la mécanique, le transport des espèces et la chimie. Un formalisme milieux poreux est introduit dans la première section. La deuxième section est consacrée à l'état de l'art des modélisations des réactions sulfatiques. Enfin, une synthèse des modélisations du béton et leurs spécificités dans le cas des attaques chimiques de gonflement est proposée.

Sommaire

3.1	Physique d'un milieu poreux fissuré	59
3.1.1	Mécanique en milieu poreux fissuré	59
3.1.2	Transport dans un milieu poreux fissuré	60
3.1.3	Transport réactif dans un milieu poreux	64
3.1.4	Transport réactif dans un milieu poreux fissuré	69
3.1.5	Conclusion sur la physique des milieux poreux	69
3.2	Réactions sulfatiques	69
3.2.1	Réaction Sulfatique Externe	70
3.2.2	Réaction Sulfatique Interne dans les granulats : RSIg	76
3.2.3	Réaction Sulfatique Interne dans le ciment : la RSIC	77
3.3	Synthèse des modèles	83

3.1 Physique d'un milieu poreux fissuré

Cette section présente l'état de l'art des modèles dans chaque domaine de la physique traitée dans ce manuscrit : la mécanique, le transport d'espèces chimiques et la chimie. Les modèles sont écrits dans un formalisme de type milieu poreux.

3.1.1 Mécanique en milieu poreux fissuré

Soient un domaine Ω composé de sous domaines poreux Ω_p et solides Ω_s . L'énergie libre du système isotherme et sans réaction chimique, ψ [J], peut être écrite de la manière suivante [Dormieux 06] [Lemaitre 09] [Coussy 04] :

$$\psi = \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon}} : \mathbb{C} : \underline{\underline{\varepsilon}} - \frac{P^2}{2N} - P \underline{\underline{b}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (3.1)$$

où $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est le tenseur des déformations, P est la pression dans les pores [Pa], \mathbb{C} est le tenseur de rigidité d'ordre 4 [Pa], b et N sont respectivement le coefficient et le module de Biot du solide [Pa].

En poro-élasticité et en l'absence de tension superficielle, le tenseur de contraintes, $\underline{\underline{\sigma}}$, dépend de la pression :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{\partial \psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = \mathbb{C} : \underline{\underline{\varepsilon}} - P \underline{\underline{b}} \quad (3.2)$$

La pression peut s'écrire en fonction de la seconde équation d'état macroscopique [Coussy 04] [Do 08] (dédit de l'enthalpie libre) :

$$\phi - \phi_0 = \underline{\underline{b}} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \frac{P}{N} \quad (3.3)$$

où ϕ et ϕ_0 sont respectivement la porosité actuelle et initiale du milieu poreux [-].

L'équation (3.3) peut être modifiée en considérant la variation de pores saturées en fonction de la variation des phases solides (dissolution/précipitation) [Heukamp 03] [Coussy 04] ou de l'impact de la dilatation thermique [Do 08].

Dans le cas de la Réaction Sulfatique Interne, l'équation de la pression due à la précipitation de l'ettringite, P_{ett} , peut dépendre de :

- la variation de pores, la quantité d'eau en fonction de la réaction chimique, ΔV_{eau} et le module de Biot du milieu poreux M (variable dépendant du coefficient de compressibilité de l'eau) [Dormieux 06][Cefis 17] :

$$P_{ett} = M (\Delta V_{eau} - b \text{tr}(\varepsilon)) \quad (3.4)$$

- la fraction volumique d'ettringite φ_{ett} (mécanisme de dilatation chimique) [Salgues 14] [Morenon 17a] [Sellier 18] :

$$P_{ett} = M_g \left\langle \varphi_{ett} - \left\langle \varphi_{ett}^0 (P_{ett}, \sigma_T) + b \text{tr}(\varepsilon) \right\rangle_+ \right\rangle_+ \quad (3.5)$$

où M_g est le module de Biot dépendant de la rigidité de l'ettringite [Sellier 18], $\varphi_{ett}^0(P_{ett}, \sigma_T)$ est la valeur de la fraction volumique seuil pour que les pores soient mis sous pression. Cette valeur évolue avec l'état de dégradation du matériau représenté ici par la contrainte seuil en traction σ_T [MPa] [Sellier 18]. $\langle X \rangle_+ = (|X| + X)/2$ est le crochet de Macaulay,

- la sursaturation des activités des réactifs a_i (mécanisme de pression de cristallisation) [Bary 08a] [Bary 14] :

$$P_{ett} = \frac{R_g T}{\nu_{ett}} \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{N_{species}^{aq}} (a_i)^{S_{ett,i}^{sol}}}{K_{ett}} \right) \quad (3.6)$$

où ν_{ett} est le volume molaire de l'ettringite [$m^3 \cdot mol^{-1}$], K_{ett} est la constante d'équilibre de la réaction [-], R_g est la constante des gaz parfaits [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$], T est la température [K], $S_{ett,i}^{sol}$ représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce i pour la réaction de précipitation de l'ettringite et $N_{species}^{aq}$ est le nombre d'espèce chimique en solution.

L'expression de la pression par un modèle de dilatation chimique a été appliquée aux Réactions Alkali Silice par [Grimal 07] [Ulm 02] [Lemarchand 02] [Charpin 14].

La contrainte peut dépendre de plusieurs populations de pores avec des pressions différentes [Haller 15]. De la même manière, une pression peut être appliquée sur les lèvres des fissures accélérant le processus de dégradation [Liaudat 18] [Lemarchand 02].

La dilatation du matériau due au processus de précipitation peut aussi être modélisée par une déformation chimique supplémentaire [Coussy 04] [Lemaitre 09].

Les modèles poro-mécaniques traitent du comportement mécanique d'un milieu poreux dans lequel les fissures peuvent être mises sous pression par un fluide ou un solide et entraînent le gonflement et la dégradation du matériau.

3.1.2 Transport dans un milieu poreux fissuré

Transport dans un milieu poreux

Les sous domaines poreux Ω_p sont supposés remplis d'un fluide, eau ou gaz, composé lui-même d'espèce chimiques i de concentration C_i^{aq} [$mol \cdot L^{-1}$]. La variation temporelle des concentrations d'espèces i dépend du flux diffusif, dépendant du potentiel chimique μ_i et de la vitesse du mélange $\underline{v}_w \in \mathbb{R}^{N^d}$, N^d étant les dimensions de l'espace :

$$\frac{\partial \phi C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_i C_i^{aq}}{R_g T} \nabla \mu_i - C_i^{aq} \underline{v}_w \right) + r_i \quad (3.7)$$

où r_i est le terme source [$mol.L^{-1}.s^{-1}$], la vitesse du mélange est supposée égale à celle du fluide (milieu dilué). La vitesse du fluide est usuellement modélisée par l'équation de Darcy pour un milieu saturé [Jourdain 14] [Van Der Lee 03] ou par l'équation de Richard pour un milieu insaturé [Samson 07] [Mayer 11] [Seigneur 18].

Dans le cas d'un milieu immergé avec une faible charge hydrique appliquée au système, le processus caractérisant le transport est la diffusion. Cette hypothèse est communément admise même dans le cas d'un milieu sous pression interne due à la précipitation d'une espèce chimique [Lotenbach 10].

La modélisation du transport des espèces chimiques est dépendante de l'expression d'un potentiel chimique. Le potentiel chimique d'un ion peut être modélisé de la manière suivante [Ding 18] [Krom 99] [Miehe 16] [Samson 99] :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_g T \ln(a_i) + z_i F_a V + \mu_i^*(P) \quad (3.8)$$

où z_i est la valence de l'espèce i [-], F_a est la constante de Faraday [$C.mol^{-1}$] et V est le potentiel électrique [V] obtenu par l'équation de Poisson modifié [Samson 99] [Samson 07] [Liu 16] :

$$\nabla^2 V + \frac{F_a}{\epsilon} \left(\sum_{i=1}^{N_{species}^{aq}} z_i C_i + z_{sol} \right) = 0 \quad (3.9)$$

où ϵ est la permittivité du milieu [$C^2.V^{-1}.m^{-1}$].

Cette équation prend en compte l'électroneutralité et le courant nul [Samson 99]. Le terme z_{sol} représente les charges fixes. L'influence du potentiel d'interaction électrique des ions a aussi été étudiée par des simulations de dynamique moléculaire [Honorio 19], mettant en avant son influence sur le coefficient de diffusion apparent de l'ion. Le potentiel électrique peut aussi être modifié par un champ électrique. Il est par exemple usuel d'accélérer le vieillissement d'un matériau en accélérant le transport des ions par un champ électrique [Liu 16] [Djerbi 08].

Le terme $\mu_i^*(P)$ du potentiel chimique est la partie dépendante des termes de pressions. Au vue de l'état de l'art, son impact est non négligeable sur les processus de transport dans certains matériaux poreux : dans les piles en lithium [Bower 12] [Miehe 16] [Brassart 13], dans les matériaux modèles [Brassart 16] ou encore la diffusion des ions hydrogène dans les aciers [Krom 99]. Dans le cas d'un matériau cimentaire, ce terme est généralement négligé et les termes d'advection semblent avoir un impact prédominant [Samson 07].

L'activité d'un ion i , notée a_i [-], est dépendante du coefficient d'activité, γ_i [-], de la concentration aqueuse C_i^{aq} et de la concentration de référence C_{ref} (cf. annexe B). Cette dernière est généralement fixée à $1 mol.L^{-1}$. Dans le cas d'un milieu isotherme saturé où l'advection est négligée, l'équation de Nernst-Planck est obtenue

[Samson 99] :

$$\frac{\partial \phi C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_i \nabla C_i^{aq} + \overbrace{D_i C_i^{aq} \nabla \ln(\gamma_i)}^{a_F} + \overbrace{\frac{D_i C_i^{aq} F z_i}{R_g T} \nabla V}^{b_F} \right) + r_i \quad (3.10)$$

[Samson 99] ont mis en avant le faible impact du coefficient d'activité dans la répartition des concentrations ($a_F \simeq 0$). Dans le cas où l'électroneutralité est obtenue par la résolution des réactions chimiques, le terme lié au potentiel électrique n'est pas pris en compte [Van Der Lee 03] ($b_F \simeq 0$).

L'équation de Fick est obtenue [Brassart 18] [Soive 16] [Carrayrou 10] [Patel 16] :

$$\frac{\partial \phi C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i^{aq}) + r_i \quad (3.11)$$

La température accélère le transport des espèces chimiques. Cet effet est modélisé par une modification du coefficient de transport D_i par l'intermédiaire d'une loi d'Arrhenius [Lalan 16] [Salgues 13] :

$$D_i = D_i^0 e^{\frac{Ea}{R_g} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3.12)$$

où Ea est l'énergie d'activation [$J.mol^{-1}$] et D_i^0 [$m^2.s^{-1}$] est le coefficient de diffusion de l'espèce i à la température de référence T_0 [K]. Ainsi, le terme prédominant représentant l'impact du champ thermique sur le transport d'espèces semble être lié à l'agitation moléculaire de l'ion dans la solution porale. Le potentiel chimique dépendant de la température, semble avoir une faible conséquence sur la répartition des concentrations [Lalan 16].

Le coefficient de diffusion dépend de l'espèce étudiée et de la microstructure. Le coefficient de diffusion dans l'eau varie peu suivant l'espèce chimique et peut être estimée par l'équation de Stokes-Einstein. [Bogdan 15] montre que l'écart entre les coefficients est relativement faible ($0.5 \times 10^{-9} m^2.s^{-1} < D_i < 2 \times 10^{-9} m^2.s^{-1}$). L'influence de la microstructure peut être estimée par des modèles d'homogénéisation analytique [Béjaoui 06b] [Bejaoui 07] ou d'homogénéisation numérique [Bogdan 15] [Hammood 17] [Benkemoun 15] [Bernard 12] [Nilenius 14].

Transport dans un milieu poreux fissuré

Les pores saturés étant les zones de transport des espèces chimiques, un milieu fissuré saturé a un coefficient de diffusion effectif plus important qu'un matériau sain. Le comportement du fluide dans les fissures n'est pas trivial à déterminer. Il dépend de la rugosité des lèvres de la fissure, de l'ouverture de fissure, de la tortuosité des fissures et du différentiel de pression appliqué au bord du domaine. Une bibliographie détaillée du comportement du fluide dans les fissures est présente dans [Jourdain 14]

et [Noiriel 05].

Dans les fissures, le coefficient de transport est considéré isotrope par plusieurs auteurs [Hammood 17] [Benkemoun 15] [Perko 15] [Noiriel 05] et est fonction de l'ouverture de fissure [Hammood 17] [Jourdain 14] [Benkemoun 15] [Idiart 09] [Segura 04]. [Djerbi 08] ont étudié l'évolution du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans le béton en fonction de l'ouverture de fissure. Les auteurs ont proposé l'équation suivante basée sur le modèle de double porosité¹ :

$$\begin{cases} D_{Cl^-}^{crack} = D_{Cl^-}^{mat} & [u_n] < 30\mu m \\ D_{Cl^-}^{crack} = 2 \times 10^{-11} \times [u_n] - 4 \times 10^{-10} & 30\mu m \leq [u_n] \leq 80\mu m \\ D_{Cl^-}^{crack} = 14 \times 10^{-10} & [u_n] > 80\mu m \end{cases} \quad (3.13)$$

où $[u_n]$ est l'ouverture normale des lèvres de fissure $[m]$ et $D_{Cl^-}^{mat}$ le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures dans le matériau sain $[m^2.s^{-1}]$. Les données sont écrits en $m^2.s^{-1}$.

[Benkemoun 15] [Idiart 12] [Hammood 17] ont modélisé l'évolution du coefficient de diffusion de la fissure en fonction de son ouverture par un modèle linéaire à seuil. [Hammood 17] précise les valeurs seuils utilisées dans la littérature.

Le transport dans un milieu poreux fissuré peut être pris en compte par un coefficient de transport homogénéisé ou par le calcul explicite du flux dans les fissures.

Coefficient de transport homogénéisé :

Le coefficient de transport est dépendant de la densité et de l'ouverture des fissures [Kondo 04] [De Windt 07] [Nilenius 14] [Dufour 08]. Dans le cas d'une évaluation de la dégradation du matériau par un modèle d'endommagement, l'ouverture de fissure n'est pas accessible. Usuellement, le tenseur des déformations anélastique² $\underline{\underline{\varepsilon}}^{an}$ (cf. équation (3.14) b) est utilisée pour estimer l'ouverture [Jourdain 14] [Dufour 08] [Nilenius 14]. Par exemple, [Nilenius 14] modélisent le coefficient de diffusion de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{D}}_i^{hom} &= \underline{\underline{D}}_i^{mat} + \frac{A_{crack} [u_n] D_i^{crack}}{l_c^3} (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{n}}_I \otimes \underline{\underline{n}}_I) \quad (a) \\ [u_n] &= l_c \underline{\underline{n}}_I \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^{an} \cdot \underline{\underline{n}}_I \quad (b) \end{aligned} \quad (3.14)$$

où l_c est la longueur caractéristique de l'élément étudié $[m]$ et A_{crack} est la surface de la fissure $[m^2]$. Il est supposé que le plan de la fissure est perpendiculaire au vecteur propre du tenseur des déformations ayant la valeur la plus grande $\underline{\underline{n}}_I$.

Modélisation du flux dans les fissures :

Le transport au sein de la fissure peut être aussi représenté par l'intermédiaire de la loi

1. Le flux total dans le matériau fissuré est égal à la combinaison linéaire du flux dans le matériau sain et du flux dans les fissures

2. La déformation anélastique correspond à la déformation sans la partie élastique qui correspond à la déformation effective dans le cas d'un matériau fragile.

de Fick écrite en concentration :

$$\frac{\partial C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i^{crack} \nabla C_i^{aq}) + r_i \quad (3.15)$$

Le transport au sein de la fissure peut être résolu par l'intermédiaire d'une discrétisation spatiale de cette dernière [Noiriel 05] [Benkemoun 15] [Hammood 17] [Savija 13] [Miura 17] ou par une addition des termes de flux d'espèces, traversant et au sein de la fissure, en système global [Idiart 11] [Liaudat 18]. La deuxième méthode et les hypothèses associées sont décrites dans la suite du document (section 5.3.3).

Le transport d'une espèce chimique dépend de la vitesse du mélange, de l'expression de son potentiel chimique (qui peut varier en fonction des sollicitations mécaniques, thermiques et électriques) ainsi que de l'endommagement du milieu. Il est usuel de modéliser la diffusion d'une espèce comme dépendant uniquement de la concentration.

3.1.3 Transport réactif dans un milieu poreux

Dans le cas du transport avec réactions chimiques, la loi de Fick est écrite en fonction de la concentration totale. La quantité de moles d'une espèce i est égale à la combinaison linéaire des différents composants de l'espèce i soit : les espèces aqueuses, les espèces sorbées et les espèces solides. La concentration totale C_i^{tot} est obtenue en divisant ce nombre de mole par la quantité de volume d'étude (milieu poreux ou fluide) :

$$C_i^{tot} = C_i^{aq} + \overbrace{\sum_{j=1}^{N_s^{aq}} S_{j,i}^{aq} C_j^{aq}}^{\text{espèces non fixées}} + \overbrace{\sum_{u=1}^{N_s^{ad}} S_{u,i}^{ad} C_u^{ad} + \sum_{v=1}^{N_s^{sol}} S_{v,i}^{sol} C_v^{sol}}^{\text{espèces fixées}} \quad (3.16)$$

où les indices aq , ad et sol désignent respectivement les termes rattachés aux réactions homogènes en phase aqueuse, de surface (adsorption) et solide, S^p est la matrice de stœchiométrie des réactions en phase p , dont $S_{Y,X}$ représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce X dont le produit de réaction est Y et C_i^p est la concentration de l'espèce i de phase p .

L'espèce i peut être divisée en une partie diffusante dans les pores et les fissures, et une partie fixée (sorbée ou précipitée). L'équation (3.11) est réécrite de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi C_i^{tot}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i^{aq}) + r_i \\ \frac{\partial \phi C_i^{aq}}{\partial t} + \sum_{j=1}^{N_s^{aq}} S_{j,i}^{aq} \frac{\partial \phi C_j^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i^{aq}) + r_i - \sum_{u=1}^{N_s^{ad}} S_{u,i}^{ad} \frac{\partial \phi C_u^{ad}}{\partial t} - \sum_{v=1}^{N_s^{sol}} S_{v,i}^{sol} \frac{\partial \phi C_v^{sol}}{\partial t} \end{array} \right. \quad (3.17)$$

Les réactions chimiques peuvent être résolues par une approche statique ou cinématique. Le nombre de Damköhler (D_a) traduit l'importance relative de la vitesse de réaction chimique r_ξ , par rapport au coefficient de diffusion pour une longueur caractéristique l :

$$D_a = \frac{r_\xi l}{D_i} \quad (3.18)$$

Le matériau cimentaire étant un milieu poreux ayant un faible coefficient de diffusion, le nombre de Damköhler est plus grand que 1. Ainsi, les équations chimiques sont résolues par une approche statique et la cinétique du transport réactif est pilotée par le transport des espèces chimiques [Barbarulo 02] [Samson 07] [Seigneur 16b] [Erhel 18] [De Dieuleveult 09] [Soive 16] [Lotenbach 10] [Leblond 17] [Seigneur 18].

Certains auteurs modélisent l'ensemble des processus par une approche cinétique [Salgues 14] [Sellier 18] [Morenon 17a] [Tixier 03].

La cinétique chimique du système peut être pilotée par la vitesse de certaines réactions. Dans ce cas, certaines réactions sont écrites par une approche cinétique en considérant les autres réactions comme statique [Bary 14] [Lalan 16] [Neji 14].

Les différentes réactions homogènes en phase aqueuse, de surface et solide sont décrites dans la suite du document. Une distinction entre les modèles basés sur un formalisme thermodynamique et cinématique est effectuée. La loi d'action de masse est rappelée.

Loi d'action de masse

Dans un système composé de N réactions, la loi d'action de masse est écrite pour chaque réaction j du milieu poreux. L'équilibre thermodynamique est obtenu en minimisant chaque enthalpie de réaction (cf. annexe B). Dans le cas de la réaction Y , on a :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_Y} = R_g T \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{\text{aq}}} a_i^{S_{Y,i}}}{K_Y} \right) = 0 \quad , \text{ soit : } \quad \frac{\prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{\text{aq}}} a_i^{S_{Y,i}}}{K_Y} = 1 \quad (3.19)$$

où G est l'enthalpie libre [J], ξ_Y correspond à l'avancement de la réaction Y [-] et K_Y est la constante d'équilibre de la réaction [-].

L'activité varie suivant la phase étudiée :

- pour un ion $a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C_{\text{ref}}}$, le coefficient d'activité γ_i peut être exprimé de différentes manières dépendant de la valeur de la force ionique du milieu [Van der Lee 09],
- l'activité d'un gaz est exprimée en fonction de sa pression partielle,
- l'activité d'un solide vaut 1,
- l'activité d'une espèce sorbée peut être exprimée en fonction de sa concentration [Sabit 14] ou par la fraction de sites occupée dans un solide [Barbarulo 02]

[Van der Lee 09],

- les activités du solvant et de l'eau sont souvent négligées.

Réactions aqueuses

Les réactions aqueuses désignent les réactions homogènes en solution aqueuse dont les réactifs et les produits sont des espèces aqueuses (basé sur le formalisme de [Erhel 13] [De Dieuleveult 09]). Morel et Morgan [Morel 72] ont mis en place une démarche basée sur la loi d'action de masse afin d'estimer les concentrations en solution. Chaque réaction est supposée indépendante et les espèces peuvent se diviser en N_p^{aq} espèces primaires et N_s^{aq} espèces secondaires. En utilisant la loi d'action de masse pour chaque réaction, les concentrations des espèces secondaires en fonction des espèces primaires s'écrivent :

$$\xi_i^{aq}(\underline{C}^{aq}) = C_i^{aq} = \frac{K_i^{aq}}{\gamma_i} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (\gamma_j C_j^{aq})^{S_{i,j}^{aq}} \quad i = 1, N_s^{aq} \quad (3.20)$$

où $\underline{K}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_s^{aq}}$ et $\mathbf{S}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_s^{aq} \times N_p^{aq}}$ sont respectivement le vecteur de constante d'équilibre et la matrice de stœchiométrie des réactions aqueuses.

Réactions de sorption

Les réactions de sorption sont les réactions de surface d'un solide avec le fluide avoisinant. Elles peuvent être divisées en première approche en deux réactions [Amir 08] : la complexation de surface et l'échange d'ion. La complexation de surface est la formation d'une liaison entre la surface et les espèces aqueuses, due à des interactions électrostatiques. L'échange d'ions s'opère entre les sites de sorption en surface. D'autres réactions de surface existent (voir [Van der Lee 09]). Notons que ces deux réactions dépendent fortement du potentiel électrique du site de surface et de sa capacité d'échange [Barbarulo 02] [Amir 08] [Haas 15] [Irbe 19].

La démarche proposée par [Morel 72] est appliquée aux réactions de sorptions [Sabit 14] [De Dieuleveult 09] où les espèces sorbées sont divisées en N_p^{ad} espèces primaires et N_s^{ad} espèces secondaires :

$$\xi_i^{ad}(\underline{a}^{aq}, \underline{a}^{ad}) = C_i^{ad} = K_i^{ad} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (a_j^{aq})^{S_{i,j}^{ad/aq}} \prod_{u=1}^{N_p^{ad}} (a_u^{ad})^{S_{i,u}^{ad/ad}} \quad i = 1, N_s^{ad} \quad (3.21)$$

où $\underline{K}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad}}$ est le vecteur de constante d'équilibre des réactions de sorption, $\underline{a}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad} + N_p^{ad}}$ est le vecteur d'activité des espèces adsorbées et $\mathbf{S}^{ad/ad} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad} \times N_p^{ad}}$ et $\mathbf{S}^{ad/aq} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad} \times N_p^{aq}}$ sont des matrices de stœchiométrie des réactions de sorption. L'activité des espèces aqueuses peut être modélisée par leur concentration [Sabit 14] [De Dieuleveult 09]. Dans le cas d'une surface chargée, l'activité des espèces aqueuses doit être modifiée [Barbarulo 02] [Van der Lee 09] [Haas 15]. Le modèle chimique est

complété par la conservation de sites occupés pour chaque espèce primaire sorbée (appelé loi de conservation de la masse des concentrations sorbées dans [Erhel 13] [Sabit 14] [De Dieuleveult 09]) :

$$\underline{C}_{tot}^{ad} - \left[\underline{C}^{ad} + (\mathbf{S}^{ad/ad})^T \cdot \underline{\xi}^{ad} \right] = \underline{0} \quad (3.22)$$

Cette équation assure que la quantité de sites sorbés ne dépasse pas la capacité d'échange du solide et permet que différents ions sorbés interagissent [Barbarulo 02].

Lors d'études des phénomènes de sorption, des modèles d'isothermes de sorption sont généralement utilisés [Limousin 07]. L'équation du transport réactif (3.17) est souvent réécrite afin de ne pas calculer explicitement l'ensemble des réactions [Sellier 18] [Hammood 17] [Bogdan 15]. Dans ce cas, la quantité de sites disponibles est considérée comme suffisamment importante pour négliger l'équation (3.22). La réaction de sorption peut être modélisée par exemple via une isotherme de Freundlich d'ordre 1 dont $C_j^{ad} = K_j^{ad} C_i^{aq}$. L'équation de transport modifiée considère la sorption comme un phénomène résistif et s'écrit en prenant en compte un coefficient de diffusion faible :

$$(1 + K_j^{ad}) \frac{\partial \phi C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i^{aq}) + r_i \quad i \in [1, N_p^{aq}] \text{ et } j \in [1, N_p^{ad}]$$

$$\frac{\partial \phi C_i^{aq}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_i}{1 + K_j^{ad}} \nabla C_i^{aq} \right) + \frac{r_i}{1 + K_j^{ad}} \quad (3.23)$$

Les simulations de la diffusion des ions chlorures dans le béton négligent généralement l'ensemble des réactions chimiques pouvant avoir lieu et sont effectuées avec un coefficient de diffusion modifié [Liu 16] [Hammood 17] [Savija 13] [Djerbi 08].

Réactions solides

Les réactions de précipitation et de dissolution sont au cœur des modélisations chimio-mécaniques. La résolution par les modèles thermodynamiques étant difficile, la résolution est généralement cinétique.

Modèles cinétiques :

Les modèles cinétiques permettent généralement une résolution moins coûteuse numériquement que les modèles thermodynamiques. Un certain nombre de modèles d'hydratation du ciment sont basés sur des modèles cinétiques [Thiery 07] [BuffoLacarrière 07]. Des modèles cinétiques traitent de pathologies d'agression chimique : la RSE [Bary 08a] [Tixier 03], la lixiviation [Heukamp 03], la RSIG [Campos 16] ou la RSIC [Sellier 18]. [Campos 16] modélise l'ensemble des réactions de premier ordre et considère les ions associés. [Bary 08a] modélisent l'évolution de la

portlandite, du gypse et du sulfate uniquement avec deux équations cinétiques sur les ions calciums et les ions sulfates. Les coefficients cinétiques de [Sellier 18] dépendent de la température, de la teneur en alcalin et de la saturation du milieu.

La limite des modèles cinétiques est le cadre d'application dépendant du matériau étudié et des conditions expérimentales (teneur en alcalin du milieu). L'avantage de ces modèles est le temps de résolution numérique.

Modèles thermodynamiques :

La méthode de [Morel 72] pour les équations de précipitation et de dissolution ne peut s'appliquer aux réactions solides étant donné que l'activité d'un solide vaut 1 [Erhel 18] [Sabit 14]. L'équilibre thermodynamique de l'enthalpie de chaque réaction chimique doit tout de même être assuré. Ainsi, pour chaque solide, la loi d'action de masse doit être vérifiée :

$$\xi_i^{sol}(\underline{C}^{aq}) = \frac{\prod_{j=1}^{N_p^{aq}} a_j^{S_{i,j}^{sol}}}{K_i^{sol}} - 1 = 0 \quad i = 1, N^{sol} \quad (3.24)$$

où $\underline{K}^{sol} \in \mathbb{R}^{N^{sol}}$ est le vecteur des constantes de dissolution, $\mathbf{S}^{sol} \in \mathbb{R}^{N^{sol} \times N_p^{aq}}$ est la matrice de stœchiométrie des réactions solides. L'équation doit être associée à celle de la conservation de la masse (3.16) afin d'estimer l'évolution de l'ensemble des concentrations du système [Leblond 17] [Erhel 13] [Sabit 14].

Dans certain cas, la cinétique de précipitation est suffisamment faible pour que la cinétique du transport réactif dépende aussi de la cinétique chimique. L'évolution des concentrations solides peut être exprimée de la manière suivante [Barbarulo 02] [Bary 14] [Van der Lee 09] :

$$\frac{\partial C_i^{sol}}{\partial t} = k_\xi \times A_i^{sol} \left(\left(\frac{\prod_{j=1}^{N_p^{aq}} a_j^{S_{i,j}^{sol}}}{K_i^{sol}} \right)^{y_1} - 1 \right)^{y_2} \quad (3.25)$$

où y_1 et y_2 sont des paramètres décrivant la cinématique de précipitation, k_ξ est la constante cinétique [$mol.m^{-2}.s^{-1}$] et A_i^{sol} est la surface spécifique du solide [$m^2.m^{-3}$].

Les avantages sont la généralité et l'applicabilité à plusieurs cas d'étude. Les inconvénients sont la dépendance à la base de donnée thermodynamique et le temps de résolution numérique.

Impact de l'évolution de la microstructure

La modification de la minéralogie du milieu poreux affecte les propriétés de transport. Le lien entre la microstructure et le coefficient de diffusion effectif du mortier et de la pâte de ciment n'est pas évident. Il dépend de paramètres difficilement mesurables comme les propriétés de l'ITZ et de la pâte de ciment [Patel 16]. L'un des

modèles utilisé est celui d'Archie [Lalan 16] :

$$D_i^{mat}(\phi) = D_i^{mat}(\phi_0) \left(\frac{\phi - \phi_c}{\phi_0 - \phi_c} \right)^{y_3} \quad (3.26)$$

où ϕ_c est la porosité critique jusqu'à laquelle le transfert par diffusion est négligeable, $D_i^{mat}(\phi_0)$ est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i au temps initial et y_3 est un paramètre du modèle. Les modèles de [Bary 08a] [Bary 14] [Stora 09] estiment la variation du coefficient de diffusion par des modèles d'homogénéisation analytique. [Patel 16] ont fait un état de l'art des différents modèles de diffusion effective variant avec la porosité du milieu.

Le transport réactif est principalement dépendant de la cinétique du transport des espèces chimiques au sein du matériau, celle-ci pouvant évoluer avec la microstructure. Les réactions chimiques peuvent être modélisées par une approche cinétique ou thermodynamique.

3.1.4 Transport réactif dans un milieu poreux fissuré

[Noiriel 05] a mis en avant que la cinétique de transport réactif est dépendante de plusieurs facteurs : vitesse du fluide, cinétique des réactions chimiques, etc. [Liaudat 18] [Perko 15] [Miura 17] ont considéré que le processus de transport dans les fissures peut être représenté par des phénomènes de diffusion malgré la précipitation de solide. Les modèles couplant le transport et la mécanique considèrent que les fissures sont saturées lorsque le matériau est immergé [Idiart 09] [Nilenius 15]. Cette hypothèse est généralement admise en hydrofissuration [Kondo 04] [Mohammadnejad 13] [Wang 17] [Carrier 12].

3.1.5 Conclusion sur la physique des milieux poreux

Le comportement mécanique et de transport réactif est dépendant de la physique au sein des pores et des fissures. En poro-mécanique, une pression interne induite par un fluide ou un solide entraîne le gonflement et la dégradation du matériau. En transport réactif, la porosité est le vecteur du transport des espèces chimiques. Une modification des concentrations aqueuses locales modifie l'équilibre thermodynamique du système et, par minimisation des enthalpies de réaction, il est possible d'évaluer l'évolution de la microstructure.

3.2 Réactions sulfatiques

Cette section est consacrée à la synthèse bibliographique des modèles de réactions sulfatiques du béton. Dans la littérature, il existe plusieurs formalismes. Les modèles de la littérature de chaque pathologie sont présentés de manière non

exhaustive en mettant l'accent sur les modèles chimio-mécaniques. La résolution d'un problème de couplage est fortement liée à l'intégration numérique choisie. Un modèle avec un couplage séquentiel ne prend pas en compte les termes d'interaction, comme l'impact de la fissuration sur le transport, contrairement aux modèles itératifs.

Les trois grandes approches de couplages sont :

- l'approche séquentielle : le calcul des différentes physiques est effectué successivement. Il n'y a pas de rétroaction des physiques les unes par rapport aux autres. L'avantage de cette méthode est sa simplicité de mise en œuvre. Le principal inconvénient est la non-rétroaction,
- l'approche globale ou monolithique : l'ensemble des équations sont résolues en même temps. Les inconvénients de cette méthode sont la mise en place d'une structure de donnée commune pour résoudre le système et sa faible souplesse³. Dans le cas du transport réactif, la taille du système à résoudre peut être conséquente et nécessite des méthodes dédiées afin de contourner ce problème [Mayer 02] [Amir 08] [De Dieuleveult 09]. L'avantage de l'approche est de pouvoir étudier un couplage fort des physiques et assurer une stabilité inconditionnelle,
- l'approche itérative ou étagée : à chaque étape de calcul, les différentes physiques sont résolues les unes après les autres. Ces méthodes peuvent être divisées en deux parties : couplages faible et fort. Dans le cas d'un couplage faible, la stabilité du système n'est pas assurée. Un couplage faible impose un pas de temps petit. Un couplage fort nécessite une résolution itérative jusqu'à convergence afin d'assurer la stabilité du système couplé. Le principal défaut de la méthode est le temps de résolution.

Les modèles chimio-mécaniques présentés par la suite admettent une approche itérative ou séquentielle. Les modèles traitant uniquement de transport réactif et de mécanique sont décrits très succinctement.

3.2.1 Réaction Sulfatique Externe

3.2.1.1 Modèle transport réactif

[Soive 16] [Lotenbach 10] [Barbarulo 02] [Planel 02] modélisent l'attaque des sulfates dans un béton immergé par une loi de Fick (3.11) formulée en concentration. L'évolution de la microstructure est prise en compte dans le coefficient de diffusion effectif.

[Samson 07] étudient un milieu non saturé. Le modèle de transport prend en compte le couplage électrochimique et l'advection via l'équation de Nernst-Planck (3.10). Ces champs supplémentaires influencent la cinétique du transport réactif et la répartition d'ettringite au sein du matériau.

3. La souplesse numérique désigne ici la capacité d'un algorithme à pouvoir être modifié facilement

Les compositions des ciments étudiés par [Soive 16] et [Lotenbach 10] diffèrent par la phase aluminatée dominante après hydratation. [Soive 16] considèrent l'hydrogrenat silicaté comme l'espèce aluminatée dominante alors que [Lotenbach 10] choisissent le monosulfoaluminat. Les répartitions sont similaires, l'ettringite atteint une valeur maximum lorsque l'ensemble de la phase aluminatée solide est dissoute. Enfin dans les deux études, le pH faible de la solution de conservation entraîne la dissolution de la portlandite ainsi que la décalcification des C-S-H. [Soive 16] et [Lotenbach 10] mettent en avant l'impact des conditions aux limites dans les profils de concentrations obtenues, comme la modélisation de la consommation et du renouvellement de la solution de conservation (il n'est pas uniquement modélisé des conditions aux limites en concentrations imposées). La Figure 3.1 montre le profil caractéristique des concentrations des principales phases solides en fonction de la profondeur lors d'une attaque sulfatique externe.

Les simulations de [Barbarulo 02] ont montré que la sorption des sulfates par les C-S-H impacte la cinétique de dégradation. Ce phénomène est rarement modélisé, les résultats de simulations ne prenant pas en compte ce phénomène sont en accord avec les résultats expérimentaux [Lotenbach 10] [Soive 16] [Samson 07]. Le Tableau 3.1 résume les espèces aqueuses et solides utilisées dans les modèles des articles cités dans ce paragraphe.

Articles	Phases	Espèces étudiées
[Soive 16] [Barbarulo 02] [Lotenbach 10] [Samson 07] [Planel 02]	Ions en solution	Na^+ ; $Al(OH)_4^- / Al^{3+}$; SO_4^{2-} ; Ca^{2+}
[Barbarulo 02]	Espèces fixées sur les C-S-H	Na^+ ; $Al(OH)_4^- / Al^{3+}$; SO_4^{2-}
[Lotenbach 10] [Barbarulo 02] [Samson 07] [Planel 02] [Soive 16]	Espèces solides	Ettringite, Monosulfoaluminat, C-S-H, Portlandite, Gypse Ettringite, Katoïte silicaté, C-S-H, Portlandite

Tableau 3.1: Espèces chimiques étudiées dans le cas d'une étude RSE.

La modélisation du transport réactif de la RSE prend en compte les ions présents dans l'ettringite ainsi que les solides principaux pilotant leur concentration. L'évolution de l'électronégativité par, entre autre, les ions sodium a un impact non négligeable sur le champ de concentration solide. Les réactions de sorption sont rarement modélisées.

3.2.1.2 Modélisation chimio-mécanique : cinétique chimique

La distinction entre les modèles des réactions solides thermodynamiques et cinétiques chimiques a été explicitée dans la section 3.1.3.

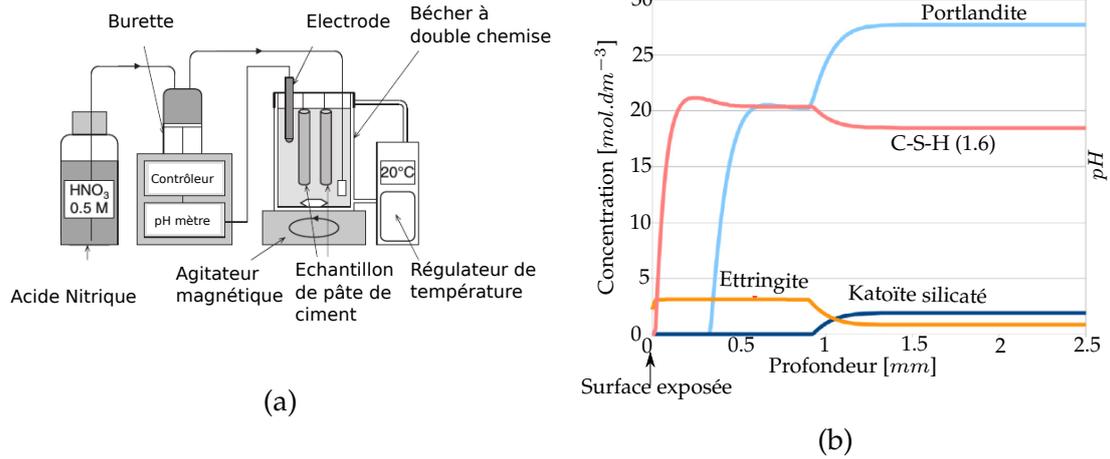
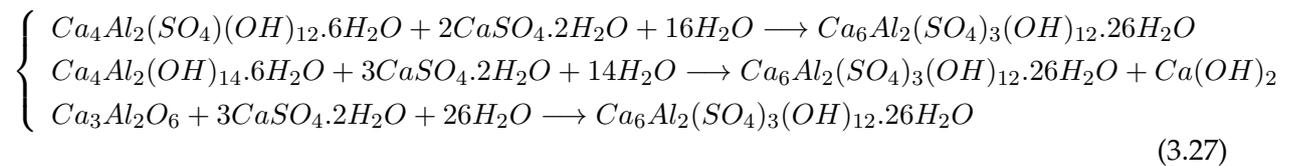


Figure 3.1: a) Schéma d'une expérience étudiant la RSE et b) courbe des concentrations solides en fonction de la profondeur de l'éprouvette en ciment soumis à une attaque sulfatique externe [Soive 16].

Modélisation chimique de [Tixier 03]

Tixier et Mobasher [Tixier 03] ont proposé un modèle avec un couplage itératif prenant en compte la précipitation de l'ettringite en fonction des différentes phases aluminates solides présentes dans le milieu poreux. Le modèle est utilisé par différents auteurs [Idiart 11] [Cefis 17].

Le modèle de [Tixier 03] a donc été divisé en deux parties. Le ciment n'est pas composé initialement d'ettringite et a totalement réagi avec les C_3A pour former les monosulfoaluminates. Les sulfates sont supposés réagir en premier lieu avec les C-S-H et la portlandite afin de former du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Ce dernier va réagir avec les différentes phases aluminates du système :



L'ensemble des processus est résumé par l'équation (3.28) a). Les équations (3.28) b) et c) modélisent la dissolution des phases solides hydratées et la précipitation de l'ettringite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a)} \quad Aleq_{eq} + qSO_4^{2-} \longrightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O \\ \text{b)} \quad C_{Aleq}^{sol} = \sum_{i=1}^3 f_i C_{Al_i}^{sol}; \quad f_i = \frac{C_{Al_i}^{sol}}{\sum_{j=1}^3 C_{Al_j}^{sol}}; \quad q = \sum_{i=1}^3 S_{Al_i, SO_4^{2-}}^{sol} f_i \\ \text{c)} \quad \frac{\partial C_{Aleq}^{sol}}{\partial t} = -\frac{k}{q} C_{SO_4^{2-}}^{aq} C_{Aleq}^{sol} \end{array} \right. \quad (3.28)$$

où $C_{Al_i}^{sol}$ et C_{Aleg}^{sol} représentent respectivement la concentration de l'aluminate i et la concentration équivalente totale en aluminates, $C_{SO_4^{2-}}^{aq}$ est la concentration en sulfates (espèce aqueuse), $S_{Al_i,SO_4^{2-}}^{sol}$ est le coefficient stœchiométrique du sulfate pour la réaction de dissolution de l'espèce Al_i et k est le coefficient cinétique de précipitation de l'ettringite.

Modélisation chimio-mécanique de [Tixier 03]

Connaissant l'évolution de la concentration en phase solide aluminate, la dilatation chimique du matériau peut être estimée par :

$$\varepsilon_{ch} = \left\langle \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\nu_{ettringite}}{\nu_i + S_{Al_i,SO_4^{2-}}^{sol} \nu_{gypse}} - 1 \right) \nu_i f_i \left(C_{Aleg0}^{sol} - C_{Aleg}^{sol} \right) - \alpha \phi_0 \right\rangle \frac{I}{+} \quad (3.29)$$

où ν_X est le volume molaire de l'espèce solide X , C_{Aleg0}^{sol} est la concentration initiale en phase aluminate solide et α est la quantité de porosité que l'ettringite doit combler pour générer le gonflement du matériau.

La dégradation du matériau est représentée par un modèle d'endommagement [Karihaloo 95]. L'endommagement du matériau est traduit par la variable d ($d = 0$ le matériau est sain, $d = 1$ le matériau est rompu) [Lemaitre 09]. Le coefficient de diffusion dépend de d par une loi des mélanges :

$$D_i^{hom} = d D_i^{crack} + (1 - d) D_i^{mat} \quad (3.30)$$

Le modèle de transport réactif est relativement simple à mettre en place et peu coûteux numériquement. En effet, il ne prend en compte que la diffusion des ions sulfates. Ce modèle représente bien l'impact de la composition du clinker et de la teneur en C_3A sur la cinétique d'expansion des éprouvettes. Enfin, peu de paramètres sont à estimer. Le domaine d'application est cependant limité aux bétons soumis à une attaque sulfatique peu lixiviée.

Modélisation prenant en compte la fissuration de [Idiart 09]

[Idiart 09] a pris en compte l'impact de la fissuration dans l'étude des déformations différées du béton. Les travaux ont été appliqués au retrait de dessiccation [Idiart 12] et aux réactions sulfatiques externes [Idiart 11]. Le modèle est basé sur un couplage itératif : la fissuration estimée par un modèle d'interface sans épaisseur modifie la résolution du transport [Segura 04] [Segura 08]. Les modèles chimiques et d'expansion sont basés sur [Tixier 03] avec la prise en compte de l'impact des C_4AF comme source d'aluminates.

Les résultats ont mis en avant l'influence du transport dans les fissures des ions sulfates dans la cinétique de précipitation de l'ettringite : les cinétiques d'expansion et de dégradation du béton sont accélérées [Idiart 11] (cf. Figure 3.2) .

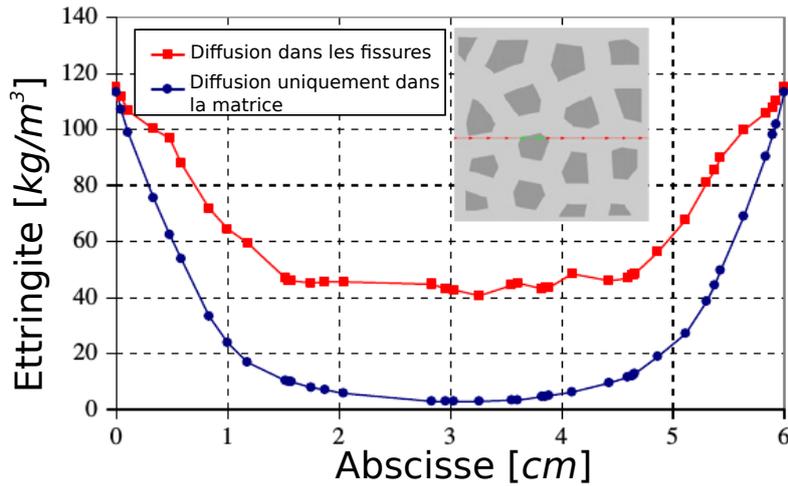


Figure 3.2: Étude comparative de la concentration d'ettringite d'une simulation RSE dans le cas où la diffusion dans la fissure est prise en compte (rouge) et n'est pas prise en compte (bleu) [Idiart 09].

Modélisation hydro-chimio-mécanique de [Cefis 16]

Cefis et Comi [Cefis 16] [Cefis 17] se sont intéressés à la dégradation d'éprouvettes de mortier et de béton partiellement saturées. Un modèle hydro-chimio-mécanique basé sur un couplage séquentiel a été mis en place : la résolution hydrique est prise en compte dans le transport des espèces chimiques, dans la cinétique de réactions de précipitation et dans le calcul mécanique. Le modèle permet de prendre en compte une grande variabilité dans les conditions aux limites chimiques et hydriques et est en accord avec les résultats expérimentaux [Cefis 17]. Le modèle de comportement s'écrit :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}} &= (1 - d) (1 - d_\xi) \underline{\underline{\varepsilon}} - \overbrace{b(1 - d) (P_{ett} + Sr p_w)}^{\text{contrainte interne}} \underline{\underline{I}} \\ P_{ett} &= (1 - d_\xi) M (\Delta V_{eau} - b tr(\underline{\underline{\varepsilon}})) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ dépend du tenseur des déformations, de la contrainte interne et de la pression de l'eau. La pression dépend de la quantité d'eau consommée pour la précipitation de l'ettringite, P_{ett} . La variation de la quantité d'eau par la réaction chimique ΔV_{eau} est proportionnelle à l'avancement de la réaction basée sur le modèle de [Tixier 03] et de la pression capillaire p_w due à l'évolution de la saturation Sr du milieu aqueux.

L'endommagement est divisé en un endommagement mécanique d et un endommagement chimique d_ξ . L'endommagement chimique entraîne la fissuration diffuse due à la précipitation de l'ettringite.

Modélisation micromécanique de [Bary 08a]

[Bary 08a] modélise la RSE couplée à la lixiviation des alcalins. Le modèle de cinétique chimique prend en compte l'évolution de la concentration en calcium et en sulfate en fonction des coefficients cinétiques. Ces coefficients traduisent l'évolution des phases solides suivantes : portlandite, gypse et ettringite. Ce modèle

de couplage séquentiel a la particularité de prendre en compte l'impact de l'évolution de la minéralogie locale par une approche micromécanique, c'est-à-dire en estimant le coefficient de diffusion et les propriétés poro-élastiques à l'aide de méthodes d'homogénéisation analytique.

La dégradation mécanique du matériau est basée sur un modèle d'endommagement [Mazars 84] et le mécanisme de gonflement est modélisé par une pression de cristallisation [Ping 92] (équation (3.6)).

Le modèle chimique permet d'obtenir une estimation convenable de la répartition des solides et des faciès de rupture proches des expériences de [Planel 02].

Modélisation à l'aide d'éléments rigides [Miura 15]

Des travaux récents ont traité les réactions de gonflement à l'aide de modèles rigides basés sur un couplage itératif [Miura 15] [Miura 17] [Miura 18]. Le modèle chimique considère uniquement l'impact des sulfates sur la portlandite. Les auteurs proposent que suivant la valeur du pH estimée par la dissolution de la portlandite, la phase solide précipitée soit l'ettringite ou le gypse. Le gonflement du matériau est modélisé par un mécanisme de dilatation chimique. La fissuration est traitée par un modèle de zones cohésives et la diffusion des ions dans les fissures est prise en compte. La discrétisation par des éléments de type barres entraîne une modélisation du transport uniquement dans le sens tangentiel dans les fissures. Le coefficient de diffusion évolue en fonction de l'évolution de la porosité ainsi que de la fissuration.

Le modèle permet de retrouver les tendances de la littérature : l'effet de la composition du mortier [Miura 15], l'effet de la taille des éprouvettes [Miura 18] et l'effet de quantité de sulfates dans le milieu environnant [Miura 17] sur les faciès de rupture.

Afin, d'estimer l'impact de la composition du mortier sur les faciès de rupture, le modèle d'hydratation de [Tennis 00] a été utilisé. Le modèle chimique est empirique et le lien entre la quantité de sulfates en solution et la dissolution de la portlandite n'est pas évident étant donné que la portlandite n'intervient pas directement dans l'équilibre thermodynamique de précipitation du cristal.

La modélisation chimio-mécanique de la RSE par l'intermédiaire d'un modèle chimique cinétique permet de modéliser la dégradation d'éprouvettes de mortier. L'évolution du transport réactif par la modification de la porosité et en particulier par le transport au sein des fissures impacte fortement la cinétique de dégradation. Le modèle développé s'intéressera en priorité à l'impact de la fissuration.

3.2.1.3 Modélisation chimio-mécanique : thermodynamique chimique

Les modèles de [Bary 14] [Planel 02] reposent sur la résolution thermodynamique du transport réactif [Van Der Lee 03] [Van der Lee 09]. Le profil de concentration obtenu est proche des résultats expérimentaux. La fissuration est modélisée par l'intermédiaire d'un modèle d'endommagement et l'expansion du matériau est décrite

par une dilatation chimique où l'expansion/contrainte chimique est non nulle à partir du moment où la quantité de pores remplis par l'ettringite et le gypse dépasse une valeur seuil de porosité connectée. Ces deux modèles prennent en compte l'évolution de la minéralogie dans la valeur des paramètres mécanique et diffusif. La minéralogie et les concentrations initiales sont estimées par un modèle d'hydratation. [Bary 14] estiment ces paramètres à l'aide d'homogénéisation analytique.

Ces modèles présentent deux limites : d'une part une surestimation de l'expansion locale entraînant une sur-fissuration des échantillons [Bary 14] et d'autre part il n'existe pas de lien entre la fissuration et la diffusion des espèces. Étant donné que le chargement chimique est unidirectionnel, la fissuration n'a qu'un faible effet sur la cinétique de dégradation.

La modélisation de la RSE par l'intermédiaire d'un modèle chimique thermodynamique permet la résolution générique des réactions chimiques et donc permet d'appliquer le modèle chimio-mécanique à un plus large domaine d'application que les modèles cinétiques. La modification des propriétés élastiques et diffusives par l'évolution de la microstructure permet d'améliorer la modélisation du couplage chimio-mécanique.

3.2.1.4 Conclusion sur les modèles RSE

La RSE admet une chimie complexe où l'évolution de la teneur en ettringite dépend de différents paramètres. Une modélisation thermodynamique permet d'avoir un domaine d'application plus important qu'un modèle cinétique. La cinétique de dégradation est dépendante de l'évolution des propriétés de la microstructure (paramètres élastiques et diffusifs). La description mécanique de la fissuration et du transport en son sein semble être le phénomène prépondérant. La chimie du modèle qui sera proposé sera formalisée par une approche thermodynamique et considérera le transport au sein des fissures.

3.2.2 Réaction Sulfatique Interne dans les granulats : RSIg

[Oliveira 13] et [Campos 16] s'intéressent à l'impact de la diffusion du dioxygène et de ses conséquences sur l'expansion du béton. Les modèles sont basés sur un couplage séquentiel. Les modèles chimiques prennent en compte les réactions du dioxygène avec les phases solides sulfates dans les granulats (comme la pyrite ou la pyrrhotite), en considérant qu'une fois le sulfate présent dans la solution porale, la précipitation de l'ettringite ou du gypse est instantanée. Les modèles chimiques de [Oliveira 13] et [Campos 16] sont cinétiques. L'expansion est basée sur un modèle de dilatation chimique et considère l'ettringite et l'oxyde de fer comme des sources de gonflement. La fissuration n'est pas modélisée. Les modèles sont simples et sont appliqués à l'étude du vieillissement des barrages.

L'application de la RSIg à l'échelle mésoscopique demande une modélisation spécifique des réactions chimiques pour le mortier et les granulats. Les modèles mécaniques et de diffusion d'espèces sont similaires à ceux de la RSE et de la RSIC.

3.2.3 Réaction Sulfatique Interne dans le ciment : la RSIC

3.2.3.1 Modélisations chimiques

À notre connaissance, il n'existe pas de modèle purement chimique permettant de décrire complètement la Réaction Sulfatique Interne (hydratation et vieillissement). La modélisation de la RSIC d'un béton mature dépend de la sorption des sulfates par les C-S-H [Barbarulo 02] [Irbe 19]. Le lessivage des alcalins accélère la précipitation de l'ettringite.

Une grande partie des modèles chimiques de la RSIC se consacre à l'étude de l'échauffement sur l'évolution de la microstructure. La température permet la création de *CASH* [Irbe 19] [Myers 15] et modifient les réactions d'adsorptions des sulfates [Barbarulo 02] [Divet 98] (traitement de données expérimentales), [Irbe 19] et [Ma 15]. Suivant la microstructure après l'échauffement, la quantité d'ettringite précipitée à long terme varie, modifiant la réponse chimio-mécanique du béton (sections 2.1.3.2 et 2.2.1).

La modélisation d'un béton mature atteint de la RSIC demande l'estimation de la microstructure initiale (quantité de sulfate sorbée et de *CASH*). Le modèle chimique doit prendre en compte l'impact des alcalins sur l'électronégativité du système et son influence sur la précipitation d'ettringite.

3.2.3.2 Modélisations mécaniques

Les modèles mécaniques décrivent l'impact du gonflement de la pâte de ciment sur l'expansion et la fissuration du matériau.

[Garboczi 97b] a étudié le béton à l'aide d'un modèle trispère granulat-ITZ-mortier. L'auteur s'est intéressé à l'impact de l'expansion dans l'ouverture des fissures au niveau de l'interphase granulat-mortier. Dans le cas d'une expansion homogène de la pâte de ciment (mécanisme de gonflement de [Taylor 01]), l'ouverture des fissures est proportionnelle à la taille du granulat. Dans le cas où l'expansion s'effectue au niveau de l'ITZ, l'expansion est proportionnelle à l'épaisseur de l'ITZ. Le modèle mécanique étant élastique, l'expansion estimée est sur-évaluée. Cette étude met en avant que la localisation de l'expansion a un impact sur l'influence de la microstructure sur le gonflement global.

[Roubin 14] ont modélisé l'impact d'une expansion homogène de la pâte de ciment (de 0 à 1%) pour des mortiers avec différentes tailles de granulats. Les éprouvettes de mortier et la distribution granulométrique des inclusions est basée sur les expériences de [Al Schamaa 12]. Les simulations sont basées sur des éléments couplés de type

barres E-FEM. Les tendances obtenues sont équivalentes à celles observées par [Al Schamaa 12]. Pour [Roubin 14], l'augmentation de l'expansion suivant la taille des granulats est due à une augmentation de la fissuration par déformation empêchée du mortier.

[Jeong 17] proposent une modélisation de la RSIc dans laquelle les zones d'expansions sont réparties de manière aléatoire dans le mortier. Le modèle de comportement est basé sur la théorie de la micro-poro-dilatation dans laquelle l'évolution de la porosité est fonction des pressions internes dans les pores, des forces internes et de la contrainte macroscopique. L'expansion issue de la précipitation de l'ettringite est modélisée par une pression de cristallisation (équation (3.6)). Dans le cas où une pression de cristallisation constante est imposée, une hétérogénéité spatiale des contraintes ainsi que de la taille des pores est obtenue.

[Eddy 17] se sont intéressés à l'effet d'une expansion homogène du mortier dans un Volume Élémentaire Représentatif de béton à l'aide d'éléments rigides. Les auteurs ont conclu qu'une expansion homogène de la matrice ne permet pas de retrouver le faciès de rupture observé expérimentalement.

Une expansion homogène de la pâte de ciment basée sur la théorie de [Taylor 01] ne permet pas d'expliquer les faciès de rupture et l'expansion mesurés. Un des effets devant être pris en compte est le lessivage des alcalins dans la cinétique de gonflement du matériau. Le lessivage accélère la précipitation d'ettringite et un gonflement sous gradient a lieu induisant des fissures par effet de gonflement de l'éprouvette. Une simulation chimio-mécanique est ici nécessaire pour modéliser cet effet.

Les modélisations purement mécaniques mettent en avant l'impact de la localisation du champ d'expansion sur la réponse globale du système. Ces modèles restent limités par l'évolution des zones d'expansion qui ne peuvent être obtenues que par un couplage chimio-mécanique.

3.2.3.3 Modélisations thermo-hydro-mécaniques (THM)

Le modèle thermo-hydro-mécanique de l'IFSTTAR nommé "RGI" [Baghdadi 08] [Martin 10] [Martin 13] [Kchakech 16][Malbois 19] prend en compte l'échauffement au jeune âge, la saturation en eau et l'impact mécanique des réactions de gonflement dus à la RSIc et à la Réaction Alkali Silice (RAS). Le couplage est séquentiel avec un calcul au jeune âge, puis un calcul hydrique enfin un calcul mécanique. À l'échelle macroscopique, l'expansion temporelle d'une éprouvette atteinte de la RSIc ou de la RAS peut être représentée par une sigmoïde. Ainsi [Brunetaud 05] a construit un modèle d'expansion de la RSIc basé sur les travaux de Larive [Larive 98] sur la RAS.

Le modèle de gonflement, dépendant de la pathologie, s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}}}{1 + e^{-\frac{t - \tau_l}{\tau_c}}} \begin{cases} 1 & \text{si RAS} \\ \left(1 + \frac{\Phi}{\delta + t}\right) & \text{si RSIC} \end{cases} \quad (3.32)$$

où ε_{∞} est le gonflement maximal, τ_c est le temps caractéristique relatif à la phase d'atténuation des phénomènes expansifs et τ_l est le temps de latence représentant l'instant où la réaction s'accélère. Les termes Φ et δ sont des paramètres constants de la loi.

[Baghdadi 08] a introduit le couplage avec la saturation Sr basée sur les travaux de [Poyet 03] en modifiant le coefficient d'expansion final, le temps caractéristique et le temps de latence. La valeur d'expansion finale, ε_{∞} , est obtenue par un calcul au jeune âge [Baghdadi 08].

[Kchakech 16] a proposé un modèle empirique en fonction de l'échauffement au jeune âge permettant d'estimer les paramètres de temps.

Le couplage entre la mécanique et la saturation s'écrit :

$$\begin{cases} f_i(Sr) = \left(\frac{\langle Sr - Sr_0 \rangle_+}{1 - Sr_0}\right)^{m_i} & i = \infty, c, l \text{ correspondant respectivement à } \varepsilon_{\infty}, \tau_c, \tau_l \\ \varepsilon_{\infty} = f_{\infty} Sr \varepsilon_{\infty th}; \tau_c(Sr) = \frac{\tau_{cth}}{f_c(Sr)}; \tau_l(Sr) = \frac{\tau_{lth}}{f_l(Sr)} \end{cases} \quad (3.33)$$

où Sr_0 est la saturation seuil dont [Martin 10] met en avant la difficulté d'obtention. Le paramètre m_i est obtenu par analyse inverse à partir de résultats expérimentaux.

Interaction avec les autres déformations différées :

Le modèle RGBI prend en compte le retrait de dessiccation, la visco-élasticité, l'endommagement et l'effet de "l'anisotropie induite". L'interaction entre les phénomènes dus à la RAS et à la RSIC est modélisée de manière simplifiée par la combinaison linéaire des deux déformations de gonflement [Martin 10].

Le modèle RGBI permet de discriminer les zones sensibles des structures [Baghdadi 08] (voir Figure 3.3). Néanmoins, les résultats de simulation de [Martin 13] ont mis en avant qu'un modèle de RSIC doit prendre en compte un couplage fort avec la lixiviation, la mécanique, la fissuration et la diffusion hydrique. Ainsi, le modèle ne permet pas de représenter correctement la cinétique d'évolution de la RSIC. [Martin 10] montre une incertitude du modèle à prendre en compte correctement le couplage chimio-mécanique de la RSIC. Récemment, les travaux de [Malbois 19] ont modélisé l'impact des cycles hydriques par un effet retard dans l'expansion des éprouvettes de RSIC.

Une modélisation hydro-mécanique permet d'estimer les zones de faiblesse des

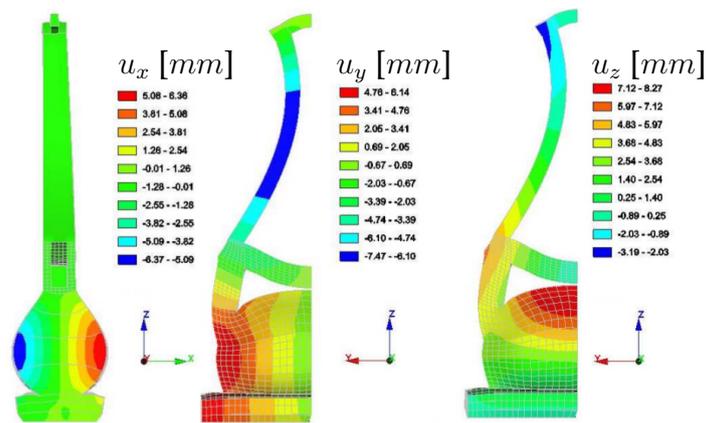


Figure 3.3: Simulation d'un pylône de pont à haubans atteint de RSIc à l'aide d'un modèle THM [Baghdadi 08]. Isovaleurs de déplacement u_x , u_y , u_z respectivement suivant les axes x , y et z à 25 ans.

structures. Le modèle est difficilement applicable à l'échelle mésoscopique : la cinétique d'expansion dépend de différents facteurs macroscopiques (cf. chapitre 2). Leurs études mettent en avant l'intérêt de modéliser le transport au sein des fissures.

3.2.3.4 Modélisations thermo-chimio-mécaniques (TCM)

Modélisation thermodynamique-cinétique

[Salgues 13] [Salgues 14] proposent un modèle thermo-hydro-chimio-mécanique appliqué à l'étude du vieillissement des barrages en béton. Ce modèle est basé sur un couplage séquentiel : calcul jeune âge, puis calcul hydrique et transport réactif et enfin calcul mécanique. Le modèle chimique est l'un des plus aboutis de la littérature. Il prend en compte l'impact des phases solides et des phases sorbées par les C-S-H sur la cinétique de précipitation de l'ettringite. L'ensemble des réactions chimiques et des phases étudiées sont résumées dans le Tableau 3.2. L'évolution des phases solides et sorbées majoritaires, impactant la concentration des ions en solution, est modélisée. Les modèles de sorption sont basés sur des modèles isothermes. L'équation de conservation de la masse des sites de sorption occupés (équation (3.22)) n'est pas pris en compte. Les modèles de précipitation sont proches de l'équation (3.25).

Phases	Espèces étudiées
Ions en solution	Na^+ ; $Al(OH)_4^-$; SO_4^{2-} ; Ca^{2+}
Espèces fixées	Na^+ ; $Al(OH)_4^-$; SO_4^{2-}
Espèces solides	Ettringite, Monosulfoaluminate, C-S-H, Portlandite

Tableau 3.2: Espèces chimiques étudiées par [Salgues 14].

Les réactions étudiées sont couplées avec les champs thermiques et hydriques de la manière suivante :

- thermique : les termes cinétiques sont modifiés par la température par une loi d'Arrhenius. Les constantes de dissolution sont modifiées par une loi de Van't

Hoff. L'évolution de la température est calculée par la loi de Fourier,

- hydrique : le transfert hydrique est modélisé par une loi de Fick. La teneur en eau modifie la cinétique d'évolution des espèces chimiques et leurs transferts au sein de la solution.

Un calcul d'hydratation basée sur le modèle de [BuffoLacarrière 07] a été développé. Il permet d'estimer la microstructure en fonction de la composition du clinker et de la cinétique d'échauffement et de modéliser l'effet pessimum.

Le modèle mécanique considère les déformations de dessiccation, de gonflement dû à la précipitation de l'ettringite et la déformation visco-élastique. La dégradation mécanique est modélisée par un modèle d'endommagement orthotrope prenant en compte les effets d'anisotropie induite. Le modèle d'expansion chimique est basé sur le mécanisme de dilatation chimique développé à l'aide d'un formalisme poro-mécanique (basé notamment sur des travaux traitant de la RAS [Grimal 07] [Ulm 02]) :

$$P = M \left\langle \varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0(P_{ett}, \sigma^T) + btr(\underline{\underline{\varepsilon}}) + (1 - b)tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^p) \rangle_+ \right\rangle_+ \quad (3.34)$$

Lors de la formation d'ettringite, des déformations sont générées et des fissures sont créées augmentant la porosité du milieu. Le terme $tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^p)$ représente l'augmentation de la porosité due à la fissuration et $tr(\underline{\underline{\varepsilon}})$ représente l'augmentation de la taille des pores due à l'ensemble des déformations du béton.

[Salgues 13] a simulé des essais structuraux. Les résultats obtenus sur la poutre en béton armé de [Martin 10] sont assez proches des résultats expérimentaux (voir Figure 3.4 a)). À partir de 175 jours, il est observé une accélération des valeurs de la flèche, non prise en compte par le modèle (pas de couplage diffusion-fissuration). Des simulations d'un barrage ont aussi été effectuées mettant en avant les zones sensibles (Figure 3.4 b)). Néanmoins, un sur-endommagement est observé.

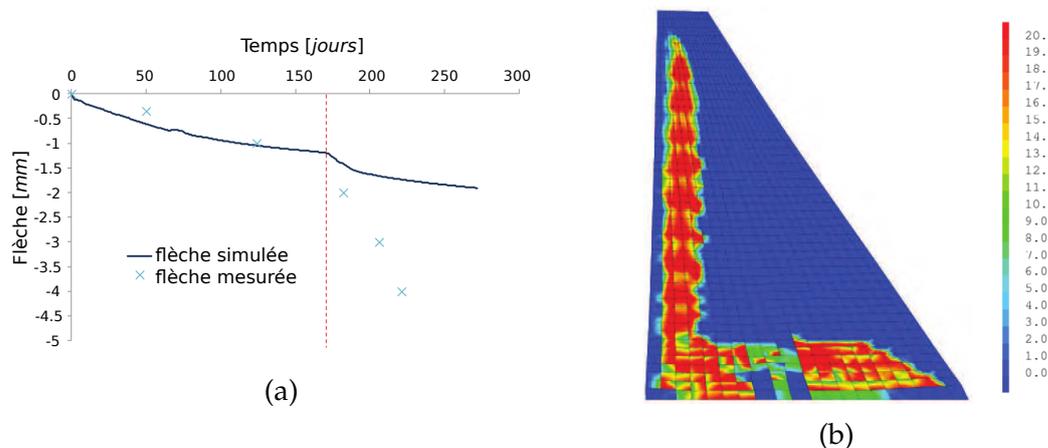


Figure 3.4: Modèle de [Salgues 13] : a) comparaison avec la flèche mesurée sur les poutres de [Martin 10] et b) champ de pression d'ettringite après 40 ans.

Modélisations cinétiques

Contrairement au modèle de [Salgues 13] qui s'appuie essentiellement sur des calculs thermodynamiques, le modèle de [Multon 17] [Sellier 18] permet une résolution simplifiée du problème chimique. Ce modèle, basé sur un couplage séquentiel, est divisé en deux parties : un calcul d'hydratation et un calcul traitant du vieillissement. Le calcul d'hydratation a pour but d'estimer les quantités de sulfates et d'aluminate disponibles lors de la précipitation d'ettringite en fonction de la cinétique d'échauffement et de la teneur en alcalins. Le calcul de vieillissement permet d'estimer la quantité d'ettringite précipitée en fonction de la teneur en alcalins du milieu, de la saturation en eau et de la température. Le modèle considère uniquement l'équation de transport de l'eau et des alcalins (représenté par l'ion sodium) étant donné que la quantité de sulfates et d'aluminates en solution est faible. Le modèle mécanique de [Morenon 17a] [Sellier 18] est proche de celui de [Salgues 13]. Ce modèle repose sur un grand nombre de résultats expérimentaux dont, pour certains, la dissociation entre les mesures macroscopique et mésoscopique est difficile à évaluer. En effet, la déformation finale dépend de la précipitation de l'ettringite dans les pores et dans les fissures. Le modèle permet d'obtenir des résultats relativement précis des expansions des éprouvettes et est facilement applicable au cas industriel [Morenon 17a]. Il se situe entre un modèle phénoménologique difficilement applicable et un modèle simplifié nécessitant un grand nombre d'essais expérimentaux. Comme indiqué dans [Morenon 17a], une prise en compte de l'impact de la fissuration dans les processus de transport permettrait d'améliorer le modèle.

La modélisation thermo-chimio-mécanique permet d'estimer l'influence de plusieurs facteurs, dont la saturation du milieu, la température, la variabilité des conditions chimiques et l'histoire du matériau sur le gonflement du matériau. Dû à un fort couplage entre ces différents phénomènes, l'obtention des paramètres locaux (comme la saturation) reste délicate. L'approche thermodynamique de [Salgues 13] est une base au modèle proposé par la suite.

3.2.3.5 Conclusion sur les modèles RSIC

La RSIC est une réaction compliquée à modéliser due à une chimie complexe peu modélisée et un effet dominant du couplage chimio-mécanique. En effet, sur ce dernier point [Salgues 13] et [Martin 13] ont mis en avant la nécessité de prendre en compte l'effet de la fissuration afin de capter l'évolution de la cinétique de gonflement. La réponse mécanique du système est équivalente pour la RSE et la RSIG. Pour notre modèle, il a été décidé de modéliser la chimie de RSIC par une approche thermodynamique afin de pouvoir prendre en compte, à l'échelle locale, l'effet de la variabilité des microstructures et des conditions aux limites. Cette approche permet aussi d'avoir un modèle unifié applicable à la RSE et aux RSI.

3.3 Synthèse des modèles

Cette section a tenté de mettre en avant les forces et les faiblesses des principaux modèles de Réactions Sulfatiques de la littérature.

Effet d'échelle

Tout d'abord, les modèles macroscopiques et mésoscopiques sont à distinguer. Les modèles macroscopiques ont pour rôle d'estimer les zones de faiblesse d'une structure et ne sont pas destinés à être aussi précis que les modèles mésoscopiques. Ainsi, à notre connaissance, les modèles chimio-mécaniques sont basés sur un couplage séquentiel à l'échelle macroscopique. Notons que les modèles macroscopiques sont basés sur des mesures expérimentales d'éprouvettes. La déformation est ainsi considérée comme homogénéisée. Les expériences de [El Hachem 12b] [Planel 02] [Cefis 16] [Leklou 08] [Jabbour 18] mettent en avant que la taille et la forme des éprouvettes influent sur l'expansion mesurée ce qui souligne l'effet structurel de l'éprouvette. L'hypothèse d'une déformation homogénéisée reste donc une hypothèse forte.

Le modèle proposé sera appliqué à l'échelle mésoscopique et considère l'effet des gonflements locaux sur la cinétique d'expansion des éprouvettes.

Modèles chimiques

La prise en compte des différents réactifs limitants sur la cinétique d'expansion nécessite la modélisation des phénomènes chimiques. Une modélisation chimique simplifiée limite le domaine d'application du modèle chimio-mécanique (conditions aux limites, compositions du matériau...). Les modèles chimiques sont cinétiques ou thermodynamiques. L'utilisation des modèles cinétiques nécessite le post traitement de données expérimentales non trivial et néglige parfois certains aspects comme l'impact de la concentration en alcalins. Les modèles purement thermodynamiques nécessitent une résolution non linéaire entraînant un temps de calcul non négligeable. De plus, ils sont dépendants des bases de données thermodynamiques.

Le modèle chimique proposé sera résolu par une approche thermodynamique permettant la mise en place d'un modèle générique applicable à l'étude de plusieurs pathologies et l'utilisation de constantes de réaction dépendant uniquement de paramètres locaux chimiques.

Modèles mécaniques

Le mécanisme de gonflement généralement utilisé pour décrire les modèles de comportement poro-mécaniques ou en expansion est le modèle de dilatation chimique. Dans le cas de la RSIC, le gonflement observé macroscopiquement ne semble pas être dû à une déformation homogène de la matrice, mais plutôt à une expansion répartie de manière hétérogène. Cette expansion est due au départ des alcalins dans

le matériau et dans le cas des structures à l'effet non homogène de l'échauffement au jeune âge [Jeong 17] [Sellier 18]. Dans un milieu insaturé la prise en compte du retrait de dessiccation et de l'effet de la saturation seuil sur la cinétique d'expansion semble importante.

Différents travaux soulignent l'importance de modéliser les déformations visco-élastiques lors d'une étude d'une pathologie s'effectuant à long terme [Morenon 17a] [Briffaut 12] [Giorla 15].

La fissuration du matériau peut être décrite de plusieurs manières. Les modèles de zones cohésives, interfaces et lattices permettent d'estimer l'ouverture de la fissure, donnée essentielle dans le couplage fissuration-processus de transport. La fissure peut également être pressurisée impactant le faciès de fissuration simulé.

Le modèle proposé visco-poro-mécanique devra estimer les gonflements locaux en étant alimenté par les phénomènes chimiques. La fissuration sera modélisée par un modèle de zones cohésives permettant d'estimer l'ouverture de fissure, paramètre essentiel dans la modélisation du transport au sein des fissures.

Modèle de transport des espèces

Le transport d'espèces dans un matériau saturé est généralement modélisé par une loi de Fick dont le potentiel chimique varie uniquement en fonction des concentrations. Le transport des espèces est dépendant de la saturation et de la température du milieu. Les processus de transport dans les fissures ne sont pas triviaux à décrire [Noiriel 05]. Les hypothèses suivantes sont généralement admises : les fissures sont saturées lorsque le milieu est immergé et le processus de transport dans ce cas peut être modélisé par une loi de Fick en concentration. La variation des propriétés microstructurelles et l'endommagement du matériau influe sur le transport au sein du domaine.

Le transport sera modélisé par une équation de diffusion dépendant uniquement de la concentration. Le modèle de transport s'intéressera en particulier à l'impact de la fissuration, l'impact de l'évolution de la microstructure est négligé en première approche.

Impact de la microstructure initiale

La quantité d'aluminates disponible pour la précipitation de l'ettringite doit être estimée afin de quantifier l'expansion maximum du béton. L'expansion dépend de la composition du clinker et nécessite l'utilisation de modèles d'hydratation comme le modèle de [Tennis 94] dans [Bary 08a] ou de modèles spécifiquement développés pour chaque phénomène, comme la RSIc [Sellier 18] [Salgues 14]. La connaissance de la microstructure initiale permet d'estimer les propriétés poro-élastiques et diffusives du matériau par l'intermédiaire d'outils d'homogénéisation analytiques [Bary 14]

[Bary 08a].

Les paramètres initiaux chimiques seront estimés par un modèle d'hydratation à partir des caractéristiques chimiques du clinker. Connaissant la microstructure, les paramètres poro-élastiques et le coefficient de diffusion seront évalués.

Couplage chimio-mécanique

La chimie est considérée comme le vecteur du gonflement du béton par la précipitation de l'ettringite. Ainsi, la cinétique de précipitation de l'ettringite impacte directement la cinétique de déformation du matériau. Le principal impact de la mécanique sur la chimie est la fissuration du matériau modifiant le transport des espèces chimiques. Ce phénomène semble prépondérant dans le cas de la modélisation de la RSIc.

Cependant, une forte contrainte doit impacter la cinétique de précipitation de l'ettringite [Bary 14].

Le couplage chimio-mécanique sera pris en compte par l'intermédiaire de la diffusion au sein des fissures.

Le Tableau 3.3 résume les spécificités des modèles multi-physiques des réactions sulfatiques étudiés.

Modèles	Type de couplage	Milieu saturé	Mécanisme d'expansion	Modélisation de la fissuration	Modélisation chimique
Modélisation de la Réaction Sulfatique Externe					
[Tixier 03]	Couplage séquentiel	Saturé	Dilatation chimique	Endommagement	Cinétique
[Idiart 09]	Couplage itératif	Saturé	Dilatation chimique	Modèle d'interface	Cinétique
[Cefis 17]	Couplage séquentiel	Insaturé	Dilatation chimique	Endommagement	Cinétique
[Bary 08a]	Couplage séquentiel *	Saturé	Pression de cristallisation	Endommagement	Cinétique
[Bary 14]	Couplage séquentiel *	Saturé	Dilatation chimique Pression de cristallisation	Endommagement	Thermodynamique
[Planel 02]	Couplage séquentiel *	Saturé	Dilatation chimique	Endommagement	Thermodynamique
[Miura 15]	Couplage séquentiel	Saturé	Dilatation chimique	Modèle de zones cohésives	Cinétique
[Miura 17]	Couplage itératif	Saturé	Dilatation chimique	Modèle de zones cohésives	Cinétique
Modélisation de la Réaction Sulfatique Interne (granulat)					
[Oliveira 13]	Couplage séquentiel	Saturé	Dilatation chimique		Cinétique
[Campos 16]	Couplage séquentiel	Saturé	Dilatation chimique		Cinétique
Modélisation de la RSIC : Réaction Sulfatique Interne (ciment)					
Modèle THM ⊗	Couplage séquentiel	Insaturé	Dilatation chimique	Endommagement	Cinétique
[Salgues 13]	Couplage séquentiel	Insaturé	Dilatation chimique	Endommagement	Thermodynamique
[Flatt 08]	Couplage séquentiel	Saturé	Dilatation chimique		Thermodynamique
[Sellier 18] [Morenon 17a]	Couplage séquentiel	Insaturé	Dilatation chimique	Endommagement	Cinétique

Tableau 3.3: Résumé des modèles chimio-mécaniques étudiés.

* : Le coefficient de diffusion varie avec la microstructure, mais pas avec la fissuration.

⊗ : Modèle affilié [Baghdadi 08] [Baghdadi 09] [Martin 13] [Kchakech 16] [Metalssi 16] [Malbois 19].

Chapitre 4

Synthèse de l'état de l'art

L'état de l'art a été principalement établi avec pour objectif de dégager les ingrédients de modélisation nécessaires à l'analyse de la précipitation d'ettringite sur l'évolution d'un béton mature. Les modèles recensés ont été appréhendés sous l'angle de leurs capacités à décrire les couplages chimio-mécaniques et dans certain cas à modéliser le phénomène à l'échelle mésoscopique comme celle d'une collection de granulats.

Pour l'essentiel, on retient que l'expansion apparente du matériau cimentaire est due à la précipitation de l'ettringite dans les pores et les fissures. Les zones de précipitation étant liées au transport des espèces chimiques, elles sont spatialement inhomogènes et induisent des gonflements différentiels engendrant la dégradation du matériau et l'occurrence de nouvelles fissures. Ces fissures sont à leurs tours le lieu préférentiel de diffusion des espèces chimiques et la déformation du béton est accélérée.

Les points essentiels dans la modélisation des réactions sulfatiques sont synthétisés ci-après.

Connaissance de la microstructure initiale

Littérature : la cinétique d'expansion et de dégradation dépend des propriétés microstructurelles du matériau. La composition chimique du matériau influence la quantité maximum d'ettringite précipitée ainsi que la porosité du matériau. La porosité impacte les propriétés mécaniques et diffusives apparentes.

Modélisation : pour un béton mature les réactions chimiques et les déformations au jeune âge ne sont pas décrites avec précision. Un modèle d'hydratation doit être utilisé afin d'estimer la microstructure ainsi que les différentes concentrations initiales. Connaissant la microstructure, des modèles d'homogénéisation analytique permettent d'estimer les paramètres mécaniques et diffusifs. Il y a ainsi une initialisation commune des variables chimiques et mécaniques. Cette modélisation fera l'objet du chapitre 7. Le modèle sera ainsi décomposé en deux étapes :

1. estimation de la microstructure initiale,
2. simulation de la dégradation du matériau par une attaque sulfatique.

Transport réactif

Littérature : la précipitation de l'ettringite dépend de plusieurs facteurs, dont les concentrations des réactifs, la teneur en alcalin, la température du milieu et la saturation en eau du matériau.

Modélisation : une modélisation de transport réactif doit traduire la diffusion des espèces au sein du matériau et la résolution locale des phénomènes chimiques. Une approche thermodynamique chimique modélisera l'influence des différentes concentrations ainsi que l'électronégativité du système dans la précipitation de l'ettringite. Au vu de la forte influence des champs thermique et hydrique sur le transport d'espèce [Salgues 14] [Samson 07], sur l'équilibre thermodynamique de précipitation [Albert 06] [Baquerizo 16] et sur les déformations mécaniques du matériau [Bichet 17] [Benboudjema 02], en première approche le béton sera considéré saturé dans un système isotherme. Le modèle se consacrera au couplage chimie et mécanique.

Impact de la fissuration sur le transport

Littérature : la fissuration accélère le processus de transport des ions ce qui accentue la cinétique des réactions chimiques et l'expansion du matériau. Dans le cas des réactions sulfatiques internes dont l'origine est la pâte de ciment (RSIc), ce phénomène semble prépondérant [Salgues 13] [Martin 13] [Morenon 17a]. Cette modélisation demande une description fine de la fissuration : le phénomène de transport est proportionnel à l'ouverture de fissure.

Modélisation : le processus de diffusion sera modélisé au sein du milieu poreux et dans la fissure.

Comportement mécanique du béton

Littérature : le mécanisme de gonflement le plus utilisé dans les modèles de réaction sulfatique est le mécanisme de dilatation chimique. L'expansion est proportionnelle à la fraction volumique d'ettringite dans le milieu poreux. Expérimentalement, il est observé une précipitation d'ettringite au sein des fissures pouvant être une source de gonflement. Enfin, le comportement du béton est visco-élastique ce qui impacte la réponse mécanique du matériau aux déformations différées.

Modélisation : un modèle visco-poro-mécanique basé sur le mécanisme de dilatation chimique de [Sellier 18] est retenu. Le modèle mécanique prendra également en compte une description fine de la fissuration à l'aide d'un modèle de Zones Cohésives Frottantes avec une pressurisation de la fissure.

Partie II

Modélisation chimio-mécanique d'un milieu poreux fissuré

Chapitre 5

Une approche multiphysique en milieu poreux fissuré

Ce chapitre est consacré à la description du modèle chimio mécanique proposé. Sur des conclusions de l'état de l'art (chapitre 4), un modèle poro-mécanique et un modèle de transport réactif en milieu poreux fissuré sont successivement proposés. Une attention particulière est portée à une écriture unifiée : clarté des couplages et simplicité de mise en œuvre numérique.

Sommaire

5.1	Introduction	93
5.2	Modélisation mécanique dans un milieu poreux fissuré	93
5.2.1	Modélisation poro-mécanique fissuré	93
5.2.2	Modèle visco-poro-mécanique	95
5.2.3	Modélisation de la fissuration : Modèle de Zones Cohésives Frottantes (MZCF)	97
5.3	Transport réactif dans un milieu poreux fissuré	101
5.3.1	Modélisation du transport d'espèces dans un milieu discontinu	101
5.3.2	Modélisation du transport réactif dans un milieu poreux	104
5.3.3	Modélisation du transport dans un milieu fissuré	109
5.4	Synthèse de l'interaction chimio-mécanique	113

5.1 Introduction

Le modèle chimio-mécanique mis en place représente le couplage entre le transport réactif et le comportement mécanique dans un milieu poreux fissuré. Le domaine d'étude comporte des discontinuités traduisant la fissuration. Le comportement du milieu est décrit pour chaque physique par un formalisme milieu poreux : poro-mécanique, transport d'espèces et géochimie. Les fissurations sont des zones préférentielles du transport des ions. Une précipitation d'ettringite en leur sein induit leur pressurisation.

Les principales hypothèses du modèle sont décrites ci-dessous, essentiellement en conformité avec la littérature :

1. le béton est saturé et le système est isotherme,
2. le phénomène de transport est modélisé par un processus de diffusion,
3. l'évolution de l'équilibre de précipitation n'est pas impactée par les contraintes mécaniques,
4. l'évolution des propriétés microstructurales a un faible impact sur la réponse globale du système. Ces phénomènes ne sont pas pris en compte et l'accent est mis sur la description de la fissuration et de la diffusion des espèces en son sein. La propagation des fissures semble avoir un impact prédominant sur la réponse chimio-mécanique du matériau,
5. la cinétique du transport réactif est guidée par les phénomènes de transport, les réactions chimiques étant considérées comme instantanées.

5.2 Modélisation mécanique dans un milieu poreux fissuré

5.2.1 Modélisation poro-mécanique fissuré

Formulation du problème

Soit un domaine Ω de frontière Γ . Ω contient une discontinuité $\Gamma_d^\pm = \Gamma_d^+ \cup \Gamma_d^-$ (Figure 5.1). Les conditions aux limites sont un déplacement imposé $\underline{u}_{imp} \in \mathbb{R}^{N^d}$ sur le bord $\Gamma_u [m]$, une force par unité de surface imposée $\underline{F}_{imp} \in \mathbb{R}^{N^d}$ sur le bord $\Gamma_F [Pa]$ et une contrainte $\underline{R} \in \mathbb{R}^{N^d}$ appliquée sur les lèvres de la fissure $\Gamma_d^\pm [Pa]$. $N^d \in [2, 3]$ est la dimension de l'espace. L'évolution du système mécanique est modélisée par l'équation

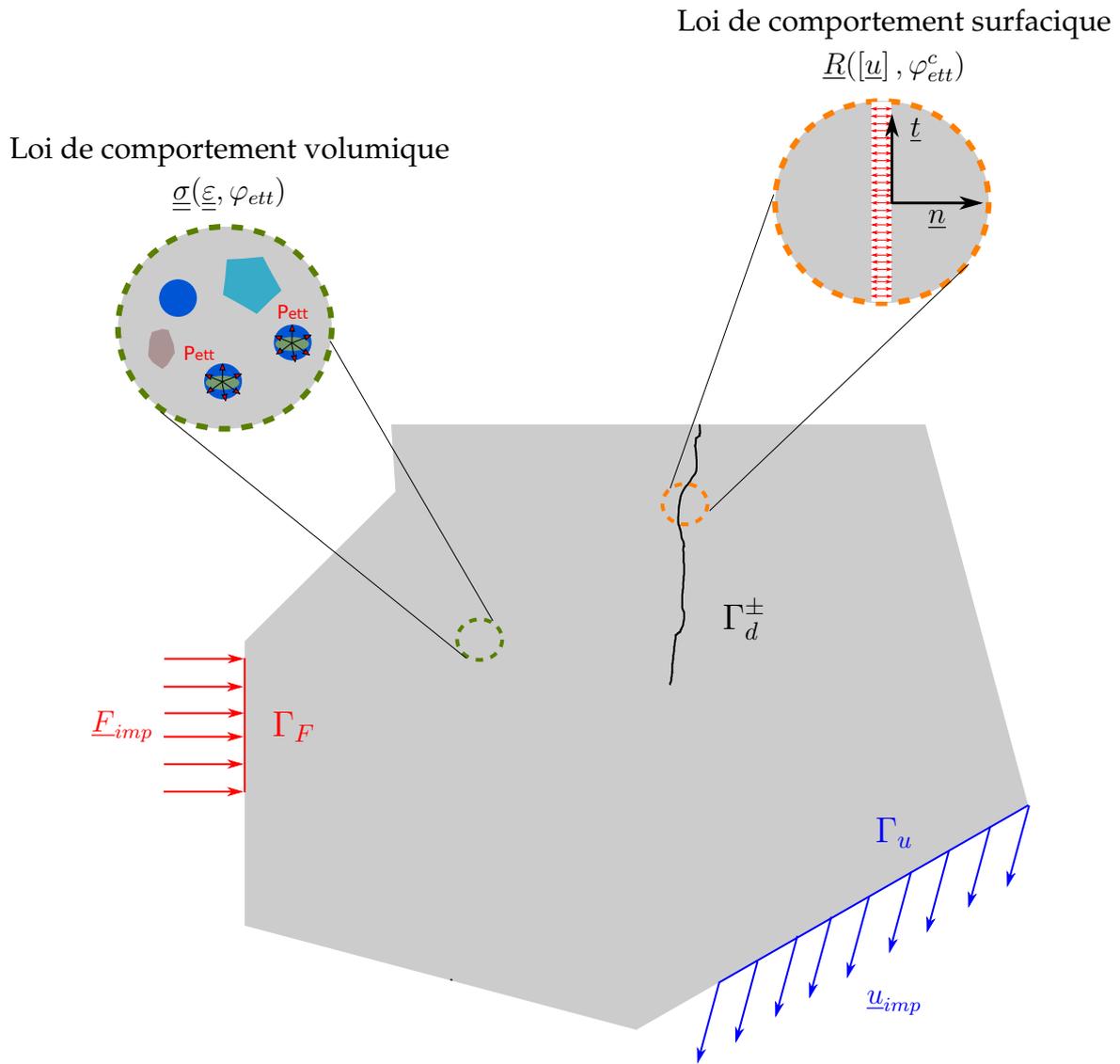


Figure 5.1: Schéma du domaine d'étude pour la mécanique.

de la dynamique dont l'inconnue est le vecteur de déplacement \underline{u} :

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 \rho \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot (\underline{\underline{\sigma}}) + \underline{f} & \text{dans } \Omega \text{ (Équation de la dynamique)} \\
 \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}^e - P_{ett}(\underline{\underline{\varepsilon}}, \varphi_{ett}) \underline{b} & \text{dans } \Omega \text{ (Modèle de comportement)} \\
 \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n} = \underline{F}_{imp} & \text{sur } \Gamma_F \text{ (Condition de Neumann)} \\
 \underline{u} = \underline{u}_{imp} & \text{sur } \Gamma_u \text{ (Condition de Dirichlet)} \\
 \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n} = \underline{R}([\underline{u}], \varphi_{ett}^c) & \text{sur } \Gamma_d^\pm \text{ (Relation cohésive)} \\
 \Gamma_d^\pm \cap \Gamma_F = \emptyset & \Gamma_d^\pm \cap \Gamma_u = \emptyset \\
 \Gamma_F \cap \Gamma_u = \emptyset & \Gamma_F \cup \Gamma_u = \Gamma
 \end{array} \right. \quad (5.1)$$

avec $\rho \in \mathbb{R}^+$ la masse volumique du matériau [$kg.m^{-3}$], $\underline{u} \in \mathbb{R}^{N^d}$ le vecteur déplacement [m], $\underline{f} \in \mathbb{R}^{N^d}$ les efforts volumiques [Pa], $\underline{\underline{\sigma}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ est le tenseur des contraintes [Pa], $\underline{\underline{\varepsilon}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ est le tenseur des déformations et $\underline{n} \in \mathbb{R}^{N^d}$ est le vecteur normal unitaire sortant au bord considéré. L'évolution du tenseur des contraintes volumiques est exprimée par une équation poro-mécanique où $\underline{\underline{\sigma}}^e \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ est la partie visco-élastique de la contrainte, \underline{b} est le tenseur de Biot, P_{ett} est la pression chimique qui dépend de la fraction volumique d'ettringite $\varphi_{ett} \in [0, 1]$ ainsi que du tenseur des déformations. La contrainte appliquée sur les lèvres de la fissure dépend du saut de déplacement $[\underline{u}] \in \mathbb{R}^{N^d}$ et de la fraction volumique d'ettringite dans les fissures $\varphi_{ett}^c \in [0, 1]$. Dans la suite, les modèles de comportement volumique et surfacique sont décrits (sections 5.2.2 et 5.2.3).

L'hypothèse des petites perturbations est choisie. Le tenseur des déformations s'écrit :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} (\nabla \underline{u} + \nabla \underline{u}^T) \quad \text{dans } \Omega \quad (5.2)$$

Formulation variationnelle

Classiquement, en introduisant T^h une partition spatiale de Ω en sous-domaine $\Omega_e \in T^h$, $\Omega = \bigcup \Omega_e$, $\bigcap \Omega_e = \emptyset$, reliés par des conditions adhésives, on obtient la formulation variationnelle [Monerie 00] [Perales 05] :

$$\forall \underline{u} \in U, \int_{\Omega} \rho \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} \cdot \underline{v} d\Omega + \int_{\Omega} \underline{\underline{\sigma}} : \nabla \underline{v} d\Omega = \int_{\Gamma_F} \underline{F}_{imp} \cdot \underline{v} d\Gamma_F + \int_{\Gamma_d^{\pm}} \underline{R} \cdot \underline{v} d\Gamma_d^{\pm} + \int_{\Omega} \underline{f} \cdot \underline{v} d\Omega \quad \forall \underline{v} \in V \quad (5.3)$$

où les espaces fonctionnels U et V sont tels que :

Espace des champs de déplacements cinématiquement admissibles :

$$U = \left\{ \underline{v} \in [L^2(\Omega)]^{N^d} \mid \underline{v}|_{\Omega_e} \in [H^1(\Omega_e)]^{N^d} \forall \Omega_e \in T^h, \underline{v} = \underline{u}_{imp} \text{ sur } \Gamma_u \right\} \quad (5.4)$$

Espace des champs de déplacements cinématiquement admissibles à zéro :

$$V = \left\{ \underline{v} \in [L^2(\Omega)]^{N^d} \mid \underline{v}|_{\Omega_e} \in [H^1(\Omega_e)]^{N^d} \forall \Omega_e \in T^h, \underline{v} = \underline{0} \text{ sur } \Gamma_u \right\}$$

où $L^2(\Omega)$ est l'espaces des fonctions de carré intégrable et $H^1(\Omega_e)$ est un "broken Sobolev space".

5.2.2 Modèle visco-poro-mécanique

Chaque sous domaine Ω^e est composé de N^{sol} phases solides de domaine Ω^s et d'un espace poral de domaine Ω^p (cf. Figure 5.2). Le milieu poreux représenté dans la Figure 5.2 est une pâte de ciment composée de C-S-H ayant un comportement visco-élastique et de phases solides (cf. chapitre 1). Le milieu poreux peut aussi être du mortier.

Hypothèses du modèle

Suite à l'état de l'art de la partie I, les hypothèses et les choix du modèle sont :

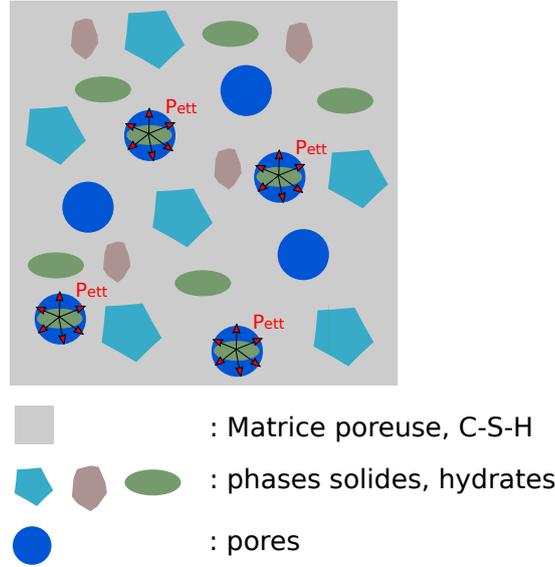


Figure 5.2: Schéma du milieu poreux étudié.

1. le mortier est un matériau visco-poro-élastique. La visco-élasticité est modélisée ici par un modèle de Maxwell généralisé composé de N_M branches,
2. l'expansion induite par la précipitation de l'ettringite est modélisée par une dilatation chimique hydrostatique [Salgues 14] [Sellier 18].

Énergie libre du système

L'énergie libre du système isotherme sans réaction chimique est exprimée de la manière suivante (voir la section 5.3 pour la formulation incluant la partie chimique) :

$$\begin{aligned}
 \rho\psi^{mec} = & \frac{1}{2}\underline{\underline{\varepsilon}} : \mathbb{C} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \sum_{i=0}^{N_M} \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) : \mathbb{C}_i^M : \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) + \frac{1}{2}N \left(\varphi_{ett} - \left(\varphi_{ett}^0 + btr(\underline{\underline{\varepsilon}}) \right) \right)^2 \\
 & + 1_{\mathbb{R}^+} \left(\varphi_{ett} - \left(\varphi_{ett}^0 + btr(\underline{\underline{\varepsilon}}) \right) \right) + 1_{\mathbb{R}^+} \left(\varphi_{ett}^0 + btr(\underline{\underline{\varepsilon}}) \right)
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

où \mathbb{C}_i^M , $\underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an}$ sont respectivement les tenseurs de rigidité [Pa] et de déformations anélastique [-] associés à la branche i du modèle de Maxwell, $\varphi_{ett} \in [0, 1]$ est la fraction volumique d'ettringite [-], $\varphi_{ett}^0 \in [0, 1]$ est un paramètre du modèle décrivant la fraction volumique seuil à partir de laquelle le pore est sous pression [-], $N \in \mathbb{R}^+$ est le module de Biot du milieu poreux [Pa], $b \in \mathbb{R}^+$ est le coefficient de Biot [-] (le tenseur de Biot est considéré isotrope) et $1_{\mathbb{R}^+}$ est la fonction indicatrice de \mathbb{R}^+ . La contrainte et la pression associées s'écrivent :

$$\begin{cases}
 \underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \psi^{mec}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = \mathbb{C} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \sum_{i=0}^{N_M} \mathbb{C}_i^M : \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) - bP_{ett}\underline{\underline{I}} \\
 P_{ett} = \rho \frac{\partial \psi^{mec}}{\partial \varphi_{ett}} = N \left\langle \varphi_{ett} - \left\langle \varphi_{ett}^0 + btr(\underline{\underline{\varepsilon}}) \right\rangle_+ \right\rangle_+
 \end{cases} \tag{5.6}$$

Les taux de déformations visqueuses s'écrivent :

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_i^{an} = (\mathbb{V}_i^M)^{-1} : \mathbb{C}_i^M : \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) \quad (5.7)$$

où \mathbb{V}_i^M est la tenseur de viscosité de la branche i [Pa.s].

Remarque :

Le coefficient de Biot associé à chaque déformation est supposé équivalent, pour plus d'informations voir [Coussy 04] [Sellier 18].

5.2.3 Modélisation de la fissuration : Modèle de Zones Cohésives Frottantes (MZCF)

5.2.3.1 Introduction aux Modèles de Zones Cohésives Frottantes

Le concept de Modèles de Zones Cohésives (CZM) a été introduit par [Dugdale 60] et [Barenblatt 62]. Un modèle de comportement surfacique relie le vecteur contrainte d'adhésion $\underline{R}^{adh} \in \mathbb{R}^{N^d}$ au saut de déplacement $[\underline{u}] \in \mathbb{R}^{N^d}$ par un tenseur d'élasticité surfacique endommageable $\underline{K}(\beta) \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$:

$$\underline{R}^{adh} = \underline{K}(\beta) \cdot [\underline{u}] \quad (5.8)$$

où $\beta \in [0, 1]$ est une variable d'intensité adhésive ($\beta = 1$ lorsque l'interface est saine, $\beta = 0$ lorsque l'interface est rompue), ainsi $1 - \beta$ représente l'endommagement surfacique de l'interface.

Il existe un grand nombre de lois adhésives dont une bibliographie détaillée est proposée dans [Monerie 00] et [Perales 05].

Le vecteur de saut de déplacement ainsi que la contrainte adhésive sont décrits dans le repère local de la fissure en cours de création $(\underline{n}, \underline{t}, \underline{s})$ où $(\underline{t}, \underline{s})$ définissent le plan de fissuration (cf. Figure 5.3) :

$$[\underline{u}] = [u_n] \underline{n} + [u_t] \underline{t} + [u_s] \underline{s} = [u_n] \underline{n} + [\underline{u}_{ts}] \quad (5.9)$$

$$\underline{R} = R_n \underline{n} + R_t \underline{t} + R_s \underline{s} = R_n \underline{n} + \underline{R}_{ts}$$

Les phénomènes post ruptures sont pris en compte par des relations de contact unilatéral de Signorini et de frottement de Coulomb (coefficient μ^c) [Raous 99] [Monerie 01]. Les modèles associés sont dits "Modèles de Zones Cohésives Frottantes".

Condition de Signorini avec adhésion :

$$[u_n] \geq 0, \quad R_n + R_n^{adh} \geq 0, \quad [u_n] (R_n + R_n^{adh}) = 0, \quad (5.10)$$

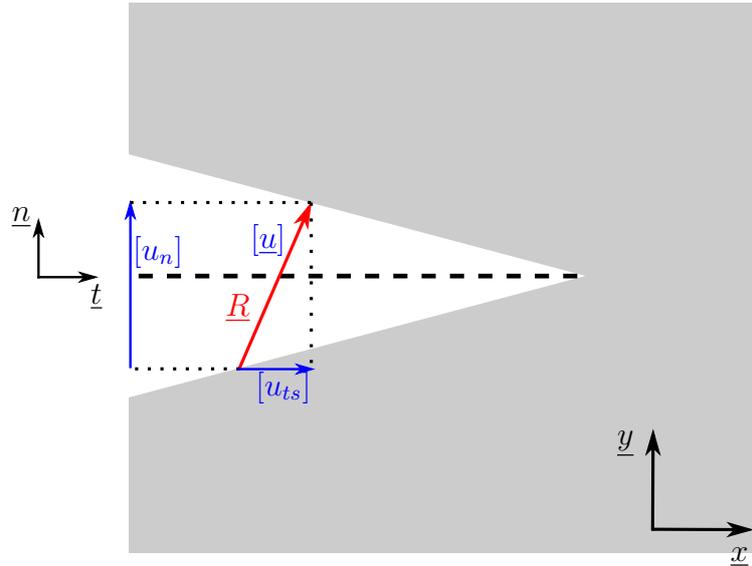


Figure 5.3: Schéma représentant la relation locale entre la contrainte cohésive et le saut de déplacement.

Frottement de Coulomb avec adhésion :

$$\|\underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}\| \leq \mu^c |R_n + R_n^{adh}|, \quad (5.11)$$

où

$$\begin{cases} \|\underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}\| < \mu^c |R_n + R_n^{adh}|, \implies \frac{\partial [u_{ts}]}{\partial t} = 0, \\ \|\underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}\| = \mu^c |R_n + R_n^{adh}|, \implies \exists \lambda \geq 0, \frac{\partial [u_{ts}]}{\partial t} = -\lambda (\underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}), \end{cases} \quad (5.12)$$

5.2.3.2 MZCF poro-mécanique avec pression chimique

Le béton est un matériau fragile dont la limite en traction est environ 10 fois plus faible que la limite en compression [Mazars 84] [Idiart 11] [Snozzi 12] [Delaume 17] [Idiart 11] [Miura 17] [Liaudat 18]. Le modèle adhésif associé doit en tenir compte ainsi que de la pressurisation d'origine chimique. Il a été choisi de modéliser cette dernière par l'apparition progressive d'une surpression sur les lèvres de la fissure au fur à mesure que l'endommagement surfacique progresse. Cette modélisation permet d'éviter les sauts de contraintes pouvant causer des problèmes de résolutions numériques.

MZCF poro-mécanique

[Perales 05] a pris en compte une pression post rupture de la zone cohésive. Dans ce travail, ce formalisme est utilisé afin d'introduire une modélisation poro-mécanique du modèle d'adhésion de la zone cohésive [Socié 19] :

$$\underline{R}^{adh} = \underline{K}(\beta) \cdot [u] - (1 - \beta)^{\beta_p} P^{ch} \underline{n} \quad (5.13)$$

où $P^{ch} \in \mathbb{R}^+$ est la pression exercée sur les lèvres de la fissure [Pa], et $\beta_p \in \mathbb{R}^+$ est un exposant de couplage entre la pression et l'endommagement de la zone cohésive [-]. Le terme $(1 - \beta)^{\beta_p} P^{ch}$, est équivalent à un terme de contrainte interne volumique de type Biot. Une fois l'interface rompue, ce terme est équivalent à une pression post-rupture. Cette pression peut dépendre d'un fluide ou d'un solide. Dans [Socié 18] et dans les applications de la section 8, la pression est linéairement dépendante du temps.

Le modèle sans pression est représenté dans la Figure 5.4 a). À partir de la contrainte σ_{mI} correspondant au saut de déplacement critique $[u^c]$, l'interface est endommagée. L'interface est rompue à la valeur du saut de déplacement à rupture $[u^r]$. Dans le cas du modèle poro-mécanique une pression est ajoutée à la contrainte mécanique (cf. Figure 5.4 b). Dans le cas d'une pression constante, la contrainte d'adhésion est égale à la pression pour la valeur du saut de déplacement à rupture.

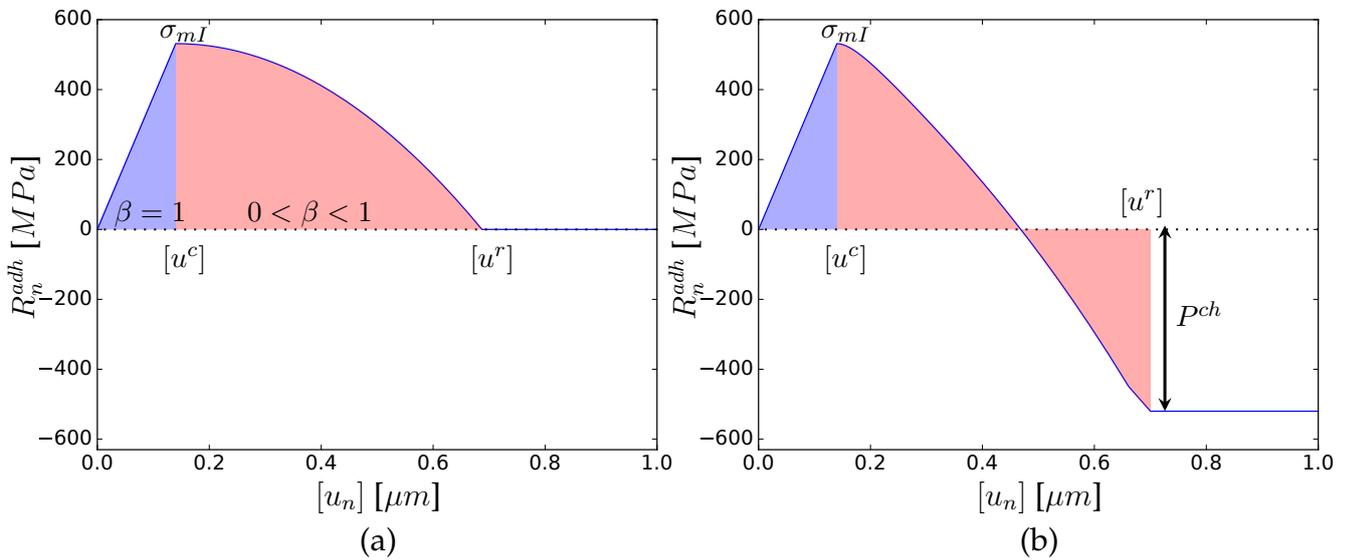


Figure 5.4: Courbe contrainte normale d'adhésion en fonction du saut de déplacement normal. En bleu, le comportement avant l'endommagement surfacique. En rouge, l'interface lorsque la fissure a commencé à se créer : a) modèle sans pression et b) modèle poro-mécanique avec pression constante.

Modèle de pression chimique

Le modèle de pression chimique suit le même formalisme que la pression exprimée dans le modèle volumique (équation (5.6)). La pression dépend de la fraction volumique d'ettringite précipitée au sein de la fissure φ_{ett}^c , de la déformation de l'interface et de la résistivité de la pression représentée ici par le coefficient de compressibilité du milieu k_{mat} :

$$P^{ch} = k_{mat} \langle \varphi_{ett}^c - tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^c) \rangle_+ \quad (5.14)$$

Dans cette équation il n'est pas considéré de fraction volumique seuil. La trace du tenseur de déformation de l'interface est basée sur les travaux de [Michel 94] :

$$tr(\underline{\underline{\varepsilon}}^c) = \frac{[u_n]}{h} \quad (5.15)$$

où h est une longueur caractéristique de la zone cohésive [m].

$$P^{ch} = k_{mat} \left\langle \varphi_{ett}^c - \frac{[u_n]}{h} \right\rangle_+ \quad (5.16)$$

Évolution des propriétés du tenseur d'élasticité en mode mixte

Le tenseur d'élasticité surfacique endommageable $\underline{\underline{K}}(\beta)$ suit le modèle de [Perales 08] :

$$\underline{\underline{K}}(\beta) = \beta \left(R_n^0 \underline{n} \otimes \underline{n} + R_{ts}^0 \frac{[\underline{u}_{ts}] \otimes [\underline{u}_{ts}]}{\|[\underline{u}_{ts}]\|^2} \right) \quad (5.17)$$

où R_n^0 et R_{ts}^0 sont respectivement les raideurs initiales normale et tangente de l'interface [$Pa.m^{-1}$].

L'évolution de la variable d'endommagement surfacique est fonction de l'ouverture de fissure :

$$\beta = \min(g(\|[\underline{u}]\|), g(\|[\underline{u}]_{max}\|)) \quad (5.18)$$

où $\|[\underline{u}]_{max}\|$ est la plus grande valeur atteinte par le saut de déplacement, $\|[\underline{X}]\|$ est la norme L2 du vecteur \underline{X} . La fonction g est définie de la manière suivante :

$$g(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \leq [u^c], \\ \frac{[u^c]}{x} \left(1 - \left(\frac{x - [u^c]}{[u^r] - [u^c]} \right)^2 \right) & \text{si } [u^c] < x < [u^r], \\ 0 & \text{si } x \geq [u^r] \end{cases} \quad (5.19)$$

[Bisoffi-Sauve 16] [Bisoffi-Sauve 19] ont introduit la mixité d'ouverture de fissure dans la détermination du saut de déplacement critique $[u^c]$ du début d'endommagement et du saut de déplacement à rupture $[u^r]$. Le déplacement critique mixte $[u_m^c]$ est défini par :

$$[u_m^c] = \sqrt{[u_{mI}^c]^2 + [u_{mII}^c]^2} \quad (5.20)$$

où les déplacements critiques en mode mixte $[u_{mI}^c]$ et $[u_{mII}^c]$ vérifient un critère elliptique :

$$\left(\frac{[u_{mI}^c]}{[u_I^c]} \right)^2 + \left(\frac{[u_{mII}^c]}{[u_{II}^c]} \right)^2 = 1 \quad (5.21)$$

avec $[u_I^c]$ et $[u_{II}^c]$ sont respectivement les déplacements critiques en traction normale pure et en cisaillement pur. Ces déplacements s'expriment en fonction des contraintes maximum en modes I et II, notées respectivement σ_I et σ_{II} , par l'intermédiaire des

raideurs initiales normale et tangente :

$$[u_I^c] = \frac{\sigma_I}{R_n^0} \quad [u_{II}^c] = \frac{\sigma_{II}}{R_{ts}^0} \quad (5.22)$$

En introduisant un paramètre de mixité des modes :

$$b_\beta = \frac{[u_{mII}]}{[u_{mI}]} \quad (5.23)$$

On obtient l'expression du déplacement critique mixte :

$$[u^c] = [u_m^c] = \frac{\sigma_I \sigma_{II}}{R_n^0 R_{ts}^0} \left(\frac{1 + b_\beta^2}{\left(\frac{\sigma_{II}}{R_{ts}^0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_I b_\beta}{R_n^0}\right)^2} \right)^{1/2} \quad (5.24)$$

La partie non linéaire débute et est comprise entre le saut de déplacement critique et le saut de déplacement à rupture $[u^r]$ (cf. zone rouge de la Figure 5.4). Pour le déplacement à rupture mixte $[u_m^r]$, un critère linéaire en énergie est utilisé :

$$\frac{w_{mI}}{w_1} + \frac{w_{mII}}{w_{II}} = 1 \quad (5.25)$$

où w_{mI} et w_{mII} sont les énergies de rupture en modes mixtes et w_I et w_{II} en modes purs. Le déplacement à rupture mixte dépend alors du choix de la fonction d'endommagement g .

5.3 Transport réactif dans un milieu poreux fissuré

Cette section traite de la modélisation du transport réactif dans un milieu poreux fissuré. Le transport des ions au sein du matériau dépend des caractéristiques du matériau (porosité, fissures...) mais aussi des différentes réactions chimiques pouvant avoir lieu. Ainsi, le transport d'une espèce chimique dépend de la réactivité du milieu. Dans un premier temps, la modélisation et la formulation variationnelle du problème de transport sont décrites. La résolution chimique dans un milieu poreux et le traitement du transport au sein des fissures sont détaillés par la suite.

Les équations de transport et de résolution chimiques sont écrites en fonction des vecteurs de concentration \underline{C} et de la matrice de flux Φ .

5.3.1 Modélisation du transport d'espèces dans un milieu discontinu

Formulation du problème

En reprenant un domaine Ω , de frontière Γ (Figure 5.5) et contenant une discontinuité $\Gamma_d^\pm = \Gamma_d^+ \cup \Gamma_d^-$, les conditions aux limites pour un transport d'espèces sont un vecteur

de concentration aqueuse imposée $\underline{C}_{imp}^{aq} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur le bord Γ_C [$mol.L^{-1}$], des flux imposés $\underline{\Phi}_{imp} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur le bord Γ_Φ [$mol.m^{-2}.s^{-1}$] et des flux $\underline{\Phi}^+ \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ et $\underline{\Phi}^- \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur les bords Γ_d^+ et Γ_d^- . L'évolution du système est modélisée par l'équation de Fick (3.17) avec la prise en compte des réactions chimiques dont l'inconnue est le vecteur des N^{aq} espèces aqueuses $\underline{C}^{aq} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial \phi \underline{C}^{aq}}{\partial t} = -\text{div}(\underline{\Phi}) + \underline{r} + \underline{r}^\xi & \text{dans } \Omega \text{ (Équation de Fick)} \\ \underline{\Phi} = -\mathbf{D} \cdot \frac{\underline{C}^{aq}}{R_g T} \nabla \mu & \text{dans } \Omega \text{ (Modèle de comportement)} \\ \underline{\Phi} \cdot \underline{n} = \underline{\Phi}_{imp} & \text{sur } \Gamma_\Phi \text{ (Condition de Neumann)} \\ \underline{C}^{aq} = \underline{C}_{imp}^{aq} & \text{sur } \Gamma_C \text{ (Condition de Dirichlet)} \\ -\underline{\Phi} \cdot \underline{n} = \underline{\Phi}^- & \text{sur } \Gamma_d^- \\ -\underline{\Phi} \cdot \underline{n} = \underline{\Phi}^+ & \text{sur } \Gamma_d^+ \\ \Gamma_d^\pm \cap \Gamma_C = \emptyset & \Gamma_d^\pm \cap \Gamma_\Phi = \emptyset \\ \Gamma_\Phi \cap \Gamma_C = \emptyset & \Gamma_\Phi \cup \Gamma_C = \Gamma \end{array} \right. \quad (5.26)$$

où $\phi \in [0, 1]$ est la porosité du domaine Ω , $\mathbf{D} \in \mathbb{R}^{N^{aq} \times N^d}$ est la matrice de diffusion apparente des espèces aqueuses, $\underline{\Phi} \in \mathbb{R}^{N^{aq} \times N^d}$ est la matrice des espèces chimiques, R_g est la constante des gaz parfaits [$J.mol^{-1}.K^{-1}$], T est la température du système [K], $\underline{r} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ et $\underline{r}^\xi \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ représentent respectivement le terme source et le terme représentant l'impact des réactions chimiques [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]. $\text{div}(\mathbf{X})$ est l'opérateur divergence. Le terme d'impact des réactions chimiques pour l'espèce i est exprimé de la manière suivante :

$$r_i^\xi = - \sum_{u=1}^{N_s^{ad}} S_{u,i}^{ad} \frac{\partial \phi C_u^{ad}}{\partial t} - \sum_{v=1}^{N^{sol}} S_{v,i}^{sol} \frac{\partial \phi C_v^{sol}}{\partial t} - \sum_{j=1}^{N^{aq}} S_{j,i}^{aq} \frac{\partial \phi C_j^{aq}}{\partial t} \quad (5.27)$$

où les exposants aq , ad et sol désignent respectivement les termes des réactions homogènes en phase aqueuse, de surface (adsorption) et solide, $S_{Y,X}$ représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce X pour la réaction de précipitation de Y , C_i est la concentration de l'espèce i , N_s^{aq} , N_s^{ad} et N^{sol} sont les nombres de réactions aqueuses, d'adsorption et solide.

Formulation variationnelle

La même partition spatiale que la mécanique T^h du domaine Ω a été utilisée. Les

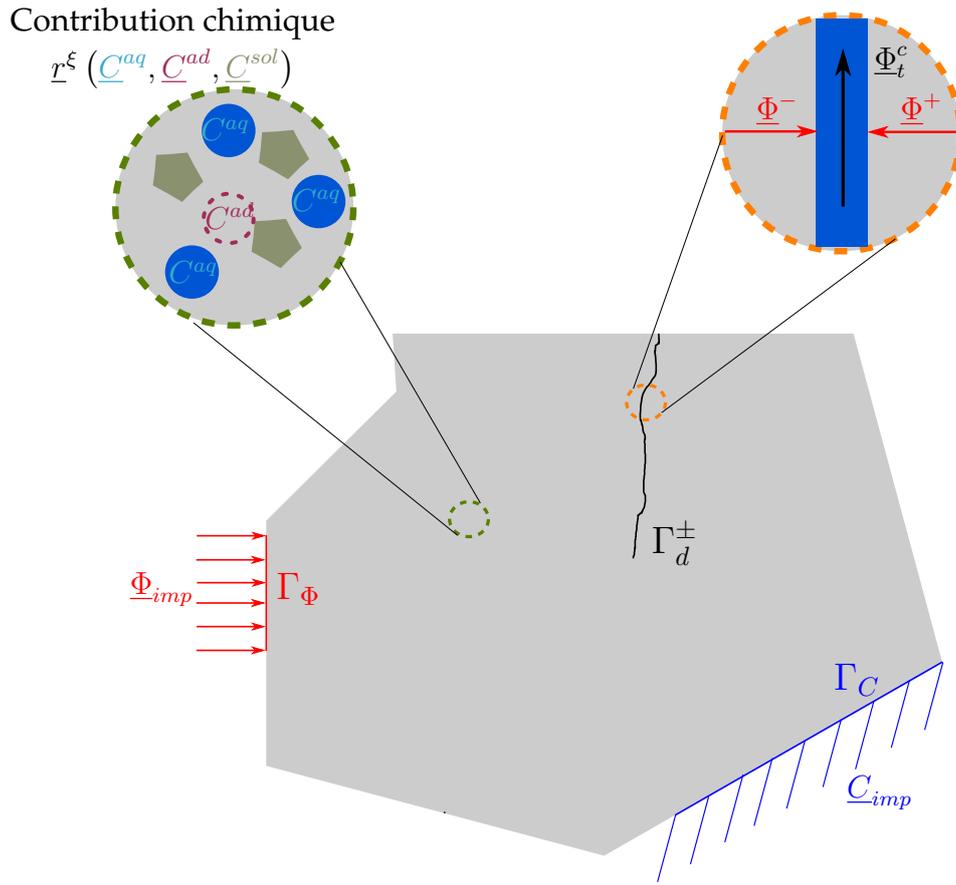


Figure 5.5: Schéma du domaine pour le transport réactif.

espaces fonctionnels sont :

Espace des champs de concentration cinématiquement admissibles :

$$X = \{ \underline{w} \in [L^2(\Omega)]^{N^{aq}} \mid \underline{w}|_{\Omega_e} \in [H^1(\Omega_e)]^{N^{aq}} \forall \Omega_e \in T^h, \underline{w} = \underline{C}_{imp}^{aq} \text{ sur } \Gamma_C \}$$

Espace des champs de concentration cinématiquement admissibles à zéro :

$$W = \{ \underline{w} \in [L^2(\Omega)]^{N^{aq}} \mid \underline{w}|_{\Omega_e} \in [H^1(\Omega_e)]^{N^{aq}} \forall \Omega_e \in T^h, \underline{w} = \underline{0} \text{ sur } \Gamma_C \}$$

(5.28)

La projection de l'équation de Fick sur le champ de concentration virtuel $\underline{w} \in W$ s'écrit :

$$\forall \underline{C}^{aq} \in X \quad \int_{\Omega} \frac{\partial \phi \underline{C}^{aq}}{\partial t} \cdot \underline{w} d\Omega = - \int_{\Omega} \text{div}(\Phi) \cdot \underline{w} d\Omega + \int_{\Omega} \underline{r} \cdot \underline{w} d\Omega + \int_{\Omega} \underline{r}^\xi \cdot \underline{w} d\Omega \quad \forall \underline{w} \in W$$

(5.29)

En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski et les conditions aux limites du système (5.26), la formulation variationnelle du système s'écrit :

$$\begin{aligned} \forall \underline{C}^{aq} \in X, \\ \int_{\Omega} \frac{\partial \phi \underline{C}^{aq}}{\partial t} \cdot \underline{w} d\Omega - \int_{\Omega} \Phi \cdot \nabla \underline{w} d\Omega = \int_{\Gamma_{\Phi}} \underline{\Phi}_{imp} \cdot \underline{w} d\Gamma_C + \int_{\Gamma_d^-} \underline{\Phi}^+ \cdot \underline{w} d\Gamma_d^+ + \int_{\Gamma_d^+} \underline{\Phi}^- \cdot \underline{w} d\Gamma_d^- \\ + \int_{\Omega} \underline{r} \cdot \underline{w} d\Omega + \int_{\Omega} \underline{r}^\xi \cdot \underline{w} d\Omega \quad \forall \underline{w} \in W \end{aligned}$$

(5.30)

5.3.2 Modélisation du transport réactif dans un milieu poreux

5.3.2.1 Potentiels chimiques

Énergie libre

L'énergie libre du système est décrite ici pour un système dont la minéralogie est modifiée par des réactions chimiques :

$$\rho\psi = \rho\psi^{mec} + \rho \sum_{i=1}^{N_{species}} R_g T (n_i \ln(a_i) + n_i \mu_i^0) + \rho \sum_{i=1}^{N_{species}} z_i F_a V n_i \quad (5.31)$$

où $n_i \in \mathbb{N}$, $z_i \in \mathbb{Z}$ représentent le nombre de moles, le nombre de valences de l'entité i , F_a est la constante de Faraday [$C.mol^{-1}$], V est le potentiel électrique et a_i est l'activité de l'entité i [-] (cf. section 3.1.2). La quantité de moles dépend des différentes phases où est présente l'entité i :

$$n_i = n_i^{aq} + n_i^{ad} + n_i^{sol} \quad (5.32)$$

En divisant l'équation (5.32) par un volume (de solvant ou d'un domaine élémentaire Ω_e), l'équation de conservation de la masse est obtenue (3.16).

Expression des potentiels chimiques

À partir de l'énergie libre, les expressions des potentiels chimiques sont obtenus :

Potentiel chimique de l'entité j :

$$\begin{aligned} \mu_j &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_j} \right)_\varepsilon = \frac{1}{2\rho^\varepsilon} : \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial n_j} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \sum_{i=0}^{N_M} \frac{1}{2\rho} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) : \frac{\partial \mathcal{C}_i^M}{\partial n_j} : \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) + RT \ln(a_j) + \mu_j^0 \\ &+ z_j F_a V + \frac{\partial \varphi_{ett}}{\partial n_j} \frac{P}{\rho} \delta_{j,ett} \end{aligned} \quad (5.33)$$

Potentiel chimique de l'ion j (espèce aqueuse) :

$$\mu_j^{aq} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_j^{aq}} \right)_\varepsilon = RT \ln(a_j^{aq}) + (\mu_j^0)^{aq} + z_j F_a V \quad (5.34)$$

Potentiel chimique de l'espèce adsorbée j :

$$\mu_j^{ad} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_j^{ad}} \right)_\varepsilon = RT \ln(a_j^{ad}) + (\mu_j^0)^{ad} \quad (5.35)$$

Potentiel chimique du solide j :

$$\mu_j^{sol} = \frac{1}{2\rho^\varepsilon} : \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial n_j^{sol}} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \sum_{i=0}^{N_M} \frac{1}{2\rho} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) : \frac{\partial \mathcal{C}_i^M}{\partial n_j^{sol}} : \left(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^{an} \right) + (\mu_j^0)^{sol} + \frac{\partial \varphi_{ett}}{\partial n_j^{sol}} \frac{P}{\rho} \delta_{j,ett} \quad (5.36)$$

où $\delta_{j,i}$ est le symbole de Kronecker. Ainsi, le transport de l'espèce i est dépendant des ions présents en solution [Samson 99], la déformation du système et la concentration dans le milieu. **Par l'intermédiaire du potentiel chimique du solide, une contrainte appliquée à un système modifie l'équilibre local de précipitation.** En effet, la loi d'action de masse associé à la réaction de dissolution de l'espèce j s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_{i=1}^{N_{specie}^{aq}} S_{j,i}^{sol} R_g T \ln(a_i) - RT \ln(K_j^{sol}) - \mu_j^{sol}(P, \underline{\underline{\epsilon}}) \quad (5.37)$$

où G est l'enthalpie libre [J] et ξ_Y correspond à l'avancement de la réaction Y [-]. Le tenseur de rigidité peut être exprimé en fonction du tenseur de localisation \mathbb{A}_j des espèces solides j ainsi que de leurs tenseurs de rigidité locale \mathbb{C}_j [Dormieux 06] (cf. annexe 7.3) :

$$\mathbb{C} = \sum_{j=1}^{N^{sol}} \varphi_j \mathbb{C}_j : \mathbb{A}_j \quad (5.38)$$

L'expression de la dérivée partielle du tenseur de rigidité par la quantité de moles de l'espèce solide j est :

$$\frac{\partial \mathbb{C}}{\partial n_j^{sol}} = \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_j^{sol}} \mathbb{C}_j : \mathbb{A}_j + \sum_{j=1}^{N^{sol}} \varphi_j \mathbb{C}_j : \frac{\partial \mathbb{A}_j}{\partial n_j^{sol}} = \frac{\nu_j}{|\Omega|} \mathbb{C}_j : \mathbb{A}_j + \sum_{j=1}^{N^{sol}} \varphi_j \mathbb{C}_j : \frac{\partial \mathbb{A}_j}{\partial n_j^{sol}} \quad (5.39)$$

où ν_j est le volume molaire de l'espèce solide j [$m^3.mol^{-1}$].

L'expression de la dérivée partielle du tenseur de localisation dépend du schéma d'homogénéisation choisi. L'impact du champ mécanique sur le transport réactif est ainsi obtenu. Les observations expérimentales montrant une expansion plus faible et la précipitation pour des milieux confinés semblent être retrouvées. Notons que le potentiel du solide peut être obtenu d'une manière similaire pour d'autres matériaux comme par exemple pour étudier l'impact du champ mécanique sur la précipitation d'hydrures dans les gaines de Zircaloy. En première approche, l'expression complète du potentiel chimique n'est pas prise en compte. L'approche est cependant générique.

5.3.2.2 Hypothèses du modèle

Les hypothèses du modèle sont basées sur les choix communément utilisés dans la littérature (section 3.3) :

1. le transport des espèces dans le milieu saturé est uniquement dépendant de la diffusion,
2. la cinétique du transport réactif est pilotée par le transport, la résolution chimique est considérée instantanée,
3. la partie du potentiel chimique associée aux déformations est négligée (ou à la contrainte si le potentiel est estimé par l'expression de l'enthalpie libre).

L'hypothèse semble toutefois forte pour de grandes expansions ou pour des entités ayant une grande rigidité,

4. comme les travaux de [Mayer 11] [Van Der Lee 03], l'équation d'électroneutralité est prise en compte dans la résolution chimique (voir section 5.3.2.3) et ainsi le terme de potentiel électrique n'est pas pris en compte dans l'équation de transport,
5. les activités du solide et du solvant sont négligées. Les activités des ions dépendent des coefficients d'activité des espèces et de leur concentration (cf. équation (B.8)). Les coefficients d'activité sont négligés dans l'équation de transport [Samson 99]. Enfin, les activités des espèces adsorbées dépendent des concentrations des espèces. Le potentiel zêta n'est pas pris en compte dans la résolution de l'adsorption [Van der Lee 09] [Irbe 19],
6. la variation de la quantité d'eau est négligée lors de l'évolution de la minéralogie. Cette hypothèse est forte [Cefis 17] [Seigneur 18].

Le transport est modélisé par l'équation de Fick dont la variation spatiale du potentiel chimique dépend uniquement de la variation de concentration :

$$\frac{\partial \phi \underline{C}^{aq}}{\partial t} = \text{div} (\mathbf{D} \cdot \nabla \underline{C}^{aq}) + \underline{r} + \underline{r}^\xi \quad (5.40)$$

5.3.2.3 Modélisation chimique

La modélisation chimique, basée sur un formalisme thermodynamique chimique résolu par la loi d'action de masse, est écrite à partir des travaux de [De Dieuleveult 09] [Sabit 14] [Erhel 18]. L'ensemble des concepts a été introduit dans la section 3.1.3. Il est indiqué ici l'ensemble des équations utilisées par le modèle. Les réactions aqueuses sont déduites de la loi d'action de masse (3.19). Les concentrations des N_s^{aq} espèces secondaires en fonction des N_p^{aq} espèces primaires s'écrivent ($N^{aq} = N_p^{aq} + N_s^{aq}$) :

$$\xi_i^{aq}(\underline{C}^{aq}) = C_i^{aq} = \frac{K_i^{aq}}{\gamma_i} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (\gamma_j C_j^{aq})^{S_{i,j}^{aq}} \quad \forall i \in [1, N_s^{aq}] \quad (5.41)$$

où $\underline{K}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_s^{aq}}$ et $\mathbf{S}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_s^{aq} \times N_p^{aq}}$ sont respectivement le vecteur de constante d'équilibre et la matrice de stœchiométrie des réactions aqueuses.

Les coefficients d'activités des ions $\underline{\gamma} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sont modélisés par le modèle de Davies étant donné que la force ionique du mélange est faible ($IS < 0.3 \text{ mol.kg}^{-1}$) [Damidot 93] [Samson 99] [Van der Lee 09] [Samson 07] [Neji 14] :

$$\begin{cases} IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_p^{aq} + N_s^{aq}} z_i^2 C_i^{aq} \\ \ln(\gamma_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{IS}}{1 + \sqrt{IS}} - bIS \right) \end{cases} \quad (5.42)$$

où $A \in \mathbb{R}^+$ et $b \in \mathbb{R}^+$ sont des paramètres du modèle.

En utilisant la même méthode que pour les réactions aqueuses, les N_s^{ad} espèces secondaires sorbées sont déduites des N_p^{ad} espèces primaires :

$$\xi_i^{ad}(\underline{a}^{aq}, \underline{a}^{ad}) = C_i^{ad} = K_i^{ad} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (a_j^{aq})^{S_{i,j}^{ad/aq}} \prod_{u=1}^{N_p^{ad}} (a_u^{ad})^{S_{i,u}^{ad/ad}} \quad i = 1, N_s^{ad} \quad (5.43)$$

où $\underline{K}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad}}$ est le vecteur de constante d'équilibre des réactions de sorption, $\underline{a}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_p^{ad}}$ est le vecteur d'activité des espèces adsorbées, $\mathbf{S}^{ad/ad} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad} \times N_p^{ad}}$ et $\mathbf{S}^{ad/aq} \in \mathbb{R}^{N_s^{ad} \times N_p^{aq}}$ sont des matrices de stœchiométrie des réactions de sorption.

Les activités des espèces présentes dans l'équation (5.43) sont égales à leurs concentrations. La loi d'action de masse du solide et la positivité des concentrations doivent être assurées. Pour cela, le problème s'écrit sous la forme d'un problème de complémentarité [Sabit 14] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_i^{sol}(\underline{C}^{aq}) = \frac{\prod_{j=1}^{N_p^{aq}} a_j^{S_{i,j}^{sol}}}{K_i^{sol}} - 1 \quad i = 1, N^{sol} \\ \xi_i^{sol}(\underline{C}^{aq}) C_i^{sol} = 0 \quad 0 \leq \xi_i^{sol}(\underline{C}^{aq}) \quad 0 \leq C_i^{sol} \quad i = 1, N^{sol} \end{array} \right. \quad (5.44)$$

où $\underline{K}^{sol} \in \mathbb{R}^{N^{sol}}$ est le vecteur des constantes de dissolution et $\mathbf{S}^{sol} \in \mathbb{R}^{N^{sol} \times N_p^{aq}}$ est la matrice de stœchiométrie des réactions solides. Les lois de fermeture du modèle chimique sont les loi des conservations de la masse et des sites occupés pour chaque espèce primaire aqueuse et sorbée (appelé loi de conservation de la masse des concentrations aqueuses et sorbées dans [Erhel 13] [Sabit 14] [De Dieuleveult 09]) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{C}_{tot}^{aq} - [\underline{C}^{aq} + (\mathbf{S}^{aq})^T \cdot \underline{\xi}^{aq} + (\mathbf{S}^{ad/aq})^T \cdot \underline{\xi}^{ad} + (\mathbf{S}^{sol})^T \cdot \underline{C}^{sol}] = \underline{0} \\ \underline{C}_{tot}^{ad} - [\underline{C}^{ad} + (\mathbf{S}^{ad/ad})^T \cdot \underline{\xi}^{ad}] = \underline{0} \end{array} \right. \quad (5.45)$$

où $\underline{C}_{tot}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_p^{aq}}$ et $\underline{C}_{tot}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_p^{ad}}$. Enfin, la condition d'électroneutralité peut être imposée :

$$\xi^{el}(\underline{C}^{aq}) = \sum_{i=1}^{N_p^{aq} + N_s^{aq}} z_i C_i^{aq} = 0 \quad (5.46)$$

Le système chimique à résoudre est le suivant :

trouver $\underline{C}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_p^{aq}}$, $\underline{C}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_p^{ad}}$ et $\underline{C}^{sol} \in \mathbb{R}^{N^{sol}}$ telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{C}_{tot}^{aq} - \left[\underline{C}^{aq} + (\mathbf{S}^{aq})^T \cdot \underline{\xi}^{aq}(\underline{C}^{aq}) + (\mathbf{S}^{ad/aq})^T \cdot \underline{\xi}^{ad}(\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad}) + (\mathbf{S}^{sol})^T \cdot \underline{C}^{sol} \right] = \underline{0} \\ \underline{C}_{tot}^{ad} - \left[\underline{C}^{ad} + (\mathbf{S}^{ad/ad})^T \cdot \underline{\xi}^{ad}(\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad}) \right] = \underline{0} \\ (\underline{\xi}^{sol}(\underline{C}^{aq}))^T \underline{C}^{sol} = 0 \\ \xi^{el}(\underline{C}^{aq}) = \sum_{i=1}^{N_p^{aq} + N_s^{aq}} z_i C_i^{aq} = 0 \\ \underline{C}^{aq} \geq \underline{0}, \quad \underline{C}^{ad} \geq \underline{0}, \quad \underline{C}^{sol} \geq \underline{0}, \quad \underline{\xi}^{sol}(\underline{C}^{aq}) \geq \underline{0} \end{array} \right. \quad (5.47)$$

5.3.2.4 Quantification de l'évolution de la minéralogie

La résolution chimique fournit l'évolution des différentes concentrations en *mol* par litre de solution (volume de solvant). Le modèle de pression (5.6) évolue en fonction de la fraction volumique d'ettringite. La fraction volumique est le volume de solide par le volume de milieu poreux et elle s'écrit :

$$\varphi_i = \frac{|\Omega_i^s|}{|\Omega|} = \phi \nu_i C_i^{sol} \quad \forall i \in [1, N^{sol}] \quad (5.48)$$

L'évolution des fractions volumiques de solide dépend de l'estimation de l'évolution de la porosité. La porosité est déduite des différentes concentrations solides [Planel 02] :

$$\begin{aligned} \phi &= 1 - \sum_{i=1}^{N^{sol}} \phi \nu_i C_i^{sol} \\ \phi &= \left(1 + \sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i C_i^{sol} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (5.49)$$

En dérivant l'équation (5.49) par rapport au temps, l'évolution de la porosité s'écrit [Planel 02] :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i \frac{\partial C_i^{sol}}{\partial t}}{\left(1 + \sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i \times C_i^{sol} \right)^2} \quad (5.50)$$

Par la suite, l'évolution de la porosité permettra de déterminer l'évolution des fractions volumiques dont celle de l'ettringite, paramètre alimentant le modèle de

pression volumique (5.6).

5.3.3 Modélisation du transport dans un milieu fissuré

La Figure 5.6 schématise le transport des espèces chimiques au sein d'un milieu fissuré. Le domaine Ω_e représente sans ambiguïté de notation la juxtaposition de deux sous-domaines séparés par une zone cohésive dans un milieu poreux. $\Omega^c = \Gamma_d^\pm$ représente le domaine occupé par la fissure. Les flux $\underline{\Phi}^+$ et $\underline{\Phi}^-$ sont les flux normaux représentant la contribution du milieu poreux dans le transport au sein de la fissure. Le flux dans la fissure est divisé en une partie normale $\underline{\Phi}_n$ (terme lié au vecteur \underline{n}) et une partie tangentielle $\underline{\Phi}_t$ et $\underline{\Phi}_s$ (terme lié aux vecteurs $(\underline{t}, \underline{s})$) :

$$\underline{\Phi}^c = \underline{\Phi}_n \otimes \underline{n} + \underline{\Phi}_t \otimes \underline{t} + \underline{\Phi}_s \otimes \underline{s} \quad (5.51)$$

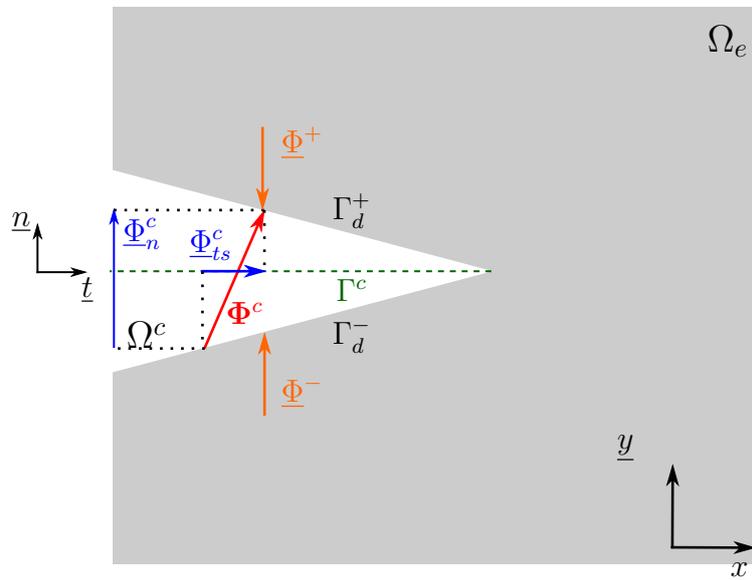


Figure 5.6: Schéma représentant le flux au sein d'une fissure.

Hypothèses

Lors d'un transport des espèces au travers d'une interface, les conditions de continuité des flux normaux et la continuité des potentiels chimiques sont nécessaires [Miehe 16] [Segura 04] [Royer 02]. La condition de continuité du potentiel chimique est quasi équivalente à la continuité des concentrations (voir les hypothèses de la section 5.3.2.2). En effet, soient μ_m, μ_c respectivement les potentiels chimiques de l'espèce dans la matrice et dans la fissure, et C_m et C_c les concentrations de l'espèce chimique dans la matrice et dans la fissure, alors la condition de continuité des potentiels chimiques entraîne :

$$\begin{aligned} \mu_m &= \mu_c \\ \mu_m^0 + R_g T \ln(C_m \gamma_m / C_{ref}) &= \mu_c^0 + R_g T \ln(C_c \gamma_c / C_{ref}) \end{aligned} \quad (5.52)$$

où C_{ref} est la concentration de référence, γ_c et γ_m les coefficients d'activité de l'espèce dans la matrice et la fissure. La fonction $x \rightarrow \ln(x)$ étant bijective on obtient :

$$\begin{aligned} C_m \gamma_m &= C_c \gamma_c \\ C_m &\simeq C_c \end{aligned} \quad (5.53)$$

Les coefficients d'activité variant peu spatialement, la continuité des concentrations est déduite de la condition de continuité des potentiels chimiques.

Transport normal à la fissure

Le flux normal sortant de l'interface est exprimé de la manière suivante [Bichet 17] :

$$\underline{\Phi}^+ = -\underline{\Phi}^- = \underline{\Phi}_n^c = \mathbf{D}^c \cdot [\underline{C}^{aq}] \frac{1}{e} \quad (5.54)$$

où $\mathbf{D}^c \in \mathbb{R}^{N^d \times N^{aq}}$ est la matrice de diffusion des espèces dans la fissure [$m^2 \cdot s^{-1}$], e est une longueur caractéristique liée au calcul du gradient local [m] et $[\underline{C}^{aq}] \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur saut de concentration représentant la différence de concentration entre les deux lèvres de la fissure :

$$[\underline{C}^{aq}] = (\underline{C}^{aq})^+ - (\underline{C}^{aq})^- \quad (5.55)$$

où $(\underline{C}^{aq})^+ \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ et $(\underline{C}^{aq})^- \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sont respectivement les vecteurs des concentrations des domaines Γ_d^+ et Γ_d^- .

Transport au sein de la fissure

Le modèle décrivant le transport au sein de la fissure est basé sur les travaux de [Segura 04] [Idiart 11] [Liaudat 18]. L'impact de la diffusion au niveau du centre de la fissure, soit sa fibre moyenne, sur le transport au sein du milieu poreux fissuré est modélisé. Le transport au niveau de la fibre moyenne, défini par le domaine Γ^c (cf. Figure 5.6), s'écrit :

$$\frac{\partial (\underline{C}^{aq})^c}{\partial t} = -\text{div}(\underline{\Phi}^c) + \underline{r}^{\xi c} \quad \text{dans } \Gamma^c \quad (5.56)$$

où $(\underline{C}^{aq})^c \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur de concentration et $\underline{r}^{\xi c} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le terme représentant la contribution des réactions chimiques au centre de la fissure. Le flux tangent à la fissure $\underline{\Phi}^c \in \mathbb{R}^{N^{aq} \times (N^d - 1)}$ est ici exprimé dans le domaine Γ^c .

L'expression de la diffusion dans la fibre neutre de la fissure représentée dans la base $(\underline{n}, \underline{t}, \underline{s})$ est :

$$\frac{\partial (\underline{C}^{aq})^c}{\partial t} = -\text{div}(\underline{\Phi}_{ts}^c) + \underline{r}^{\xi c} \quad \text{dans } \Omega^c \quad (5.57)$$

où $\underline{\Phi}_{ts}^c$ représente la partie tangente du flux au sein de la fissure :

$$\underline{\Phi}_{ts}^c = \underline{\Phi}_t \otimes \underline{t} + \underline{\Phi}_s \otimes \underline{s} \quad (5.58)$$

En utilisant l'équation, (5.51) il est obtenu :

$$\begin{aligned}\Phi_{ts}^c &= \Phi^c - \underline{\Phi}_n \otimes \underline{n} \\ \Phi_{ts}^c &= -\mathbf{D}^c \cdot (\nabla(\underline{C}^{aq})^c - (\nabla(\underline{C}^{aq})^c \cdot \underline{n}) \otimes \underline{n})\end{aligned}\quad (5.59)$$

Par la suite, la partie tangente du gradient projeté est notée de la manière suivante :

$$\nabla^{ts} (\underline{C}^{aq})^c = \nabla(\underline{C}^{aq})^c - (\nabla(\underline{C}^{aq})^c \cdot \underline{n}) \otimes \underline{n} \quad (5.60)$$

Soit T^{hc} une partition spatiale du domaine Γ^c telle que : $\Gamma_e^c \in T^{hc}$, $\Gamma^c = \bigcup \Omega_e^c$, $\bigcap \Omega_e^c = \emptyset$. Soient les espaces fonctionnels suivants :

Espace des champs de concentration cinématiquement admissibles :

$$X^c = \{ \underline{w}^c \in [L^2(\Gamma^c)]^{N^{aq}} \mid \underline{w}|_{\Gamma_e^c} \in [H^1(\Gamma_e^c)]^{N^{aq}} \forall \Gamma_e^c \in T^{hc}, \underline{w}^c = \underline{C}_{impc}^{aq} \text{ sur } \delta\Gamma^c \}$$

Espace des champs de concentration cinématiquement admissibles à zéro :

$$W^c = \{ \underline{w}^c \in [L^2(\Gamma^c)]^{N^{aq}} \mid \underline{w}|_{\Gamma_e^c} \in [H^1(\Gamma_e^c)]^{N^{aq}} \forall \Gamma_e^c \in T^{hc}, \underline{w}^c = \underline{0} \text{ sur } \delta\Gamma^c \} \quad (5.61)$$

où $\underline{C}_{impc}^{aq}$ est le vecteur de concentration imposé sur le contour du domaine Γ^c . La projection de l'équation de Fick sur le champ de concentration virtuel $\underline{w}^c \in W^c$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\forall (\underline{C}^{aq})^c \in X^c, \int_{\Gamma^c} \frac{\partial(\underline{C}^{aq})^c}{\partial t} \cdot \underline{w}^c d\Gamma &= \int_{\Gamma^c} \text{div}(\mathbf{D}^c \cdot \nabla^{ts}(\underline{C}^{aq})^c) \cdot \underline{w}^c d\Gamma + \int_{\Gamma^c} \underline{r}^{\xi c} \cdot \underline{w}^c d\Gamma \\ \forall \underline{w}^c \in W^c &\end{aligned}\quad (5.62)$$

En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski sur le terme rattaché au flux tangentiel il est obtenu :

$$\int_{\Gamma^c} \text{div}(\mathbf{D}^c \cdot \nabla^{ts}(\underline{C}^{aq})^c) \cdot \underline{w}^c d\Gamma = \underbrace{\int_{\delta\Gamma^c} \mathbf{D}^c \cdot \nabla^{ts}(\underline{C}^{aq})^c \cdot \underline{n} \cdot \nabla \underline{w}^c d\delta\Gamma}_{=0} - \int_{\Gamma^c} \mathbf{D}^c \cdot \nabla^{ts}(\underline{C}^{aq})^c \cdot \nabla^{ts} \underline{w}^c d\Gamma \quad (5.63)$$

La concentration au centre de la fissure est supposée égale à la moyenne des concentrations sur les lèvres de la fissure [Segura 04] :

$$(\underline{C}^{aq})^c = \frac{(\underline{C}^{aq})^+ + (\underline{C}^{aq})^-}{2} \quad (5.64)$$

Cette hypothèse est appliquée sur le champ de concentration virtuelle \underline{w}^c qui s'exprime en fonction des fonctions tests \underline{w}^+ et \underline{w}^- des domaines Γ_d^+ et Γ_d^- :

$$\underline{w}^c = \frac{\underline{w}^+ + \underline{w}^-}{2} \quad (5.65)$$

Les réactions chimiques dépendent des concentrations aqueuses, solides et adsorbées. La contribution des réactions chimiques au centre de la fissure est supposée égale à la

moyenne des contributions aux lèvres de la fissure notée $\underline{r}^{\xi+}$ et $\underline{r}^{\xi-}$:

$$\underline{r}^{\xi c} = \frac{1}{2} (\underline{r}^{\xi+} + \underline{r}^{\xi-}) \quad (5.66)$$

L'équation (5.62) peut être écrite dans les espaces fonctionnels X et W :

$$\begin{aligned} & \forall (\underline{C}^{aq})^+ \text{ et } (\underline{C}^{aq})^- \in X, \\ & \int_{\Gamma^c} \frac{1}{4} \left(\frac{\partial(\underline{C}^{aq})^+}{\partial t} + \frac{\partial(\underline{C}^{aq})^-}{\partial t} \right) \cdot (\underline{w}^+ + \underline{w}^-) d\Gamma + \\ & \int_{\Gamma^c} \frac{1}{4} \mathbf{D}^c \cdot \nabla^{ts} ((\underline{C}^{aq})^+ + (\underline{C}^{aq})^-) \cdot \nabla^{ts} (\underline{w}^+ + \underline{w}^-) d\Gamma = \int_{\Gamma^c} \frac{1}{4} (\underline{r}^{\xi+} + \underline{r}^{\xi-}) \cdot (\underline{w}^+ + \underline{w}^-) d\Gamma \\ & \forall \underline{w}^+ \text{ et } \underline{w}^- \in W \end{aligned} \quad (5.67)$$

Expression du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est considéré isotrope et suit un modèle linéaire borné basé sur les expériences [Djerbi 08] et développé par [Idiart 11] (cf. section 3.1.2) :

$$\begin{cases} D_i^c = D_i^0 \frac{[u_n]}{[u_{ref}]} & \text{Si } [u_n] < [u_{ref}] \\ D_i^c = D_i^0 & \text{Si } [u_n] \geq [u_{ref}] \end{cases} \quad \forall i \in [1, N^{aq}] \quad (5.68)$$

où D_i^0 est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans un milieu aqueux infini [$mol.m^{-3}$] et $[u_{ref}]$ est la valeur seuil de saut de déplacement [m].

Modélisation de l'évolution de la minéralogie

Il est considéré que la contribution de la chimie au sein de la fissure est égale à la moyenne des contributions des milieux poreux avoisinant la fissure. Expérimentalement, sont observés des fissures remplies d'ettringite induisant la pressurisation de l'interface. Il est supposé que l'ettringite créée au sein de milieux poreux se trouvant à proximité précipite au sein de la fissure. La fraction volumique de l'ettringite dans la fissure est exprimée de la manière suivante (en considérant l'égalité des concentrations entre le milieu poreux et la fissure) :

$$\varphi_{ett}^c = \nu_{ett} (C_{ett}^{sol} - (C_{ett}^{sol})_0^c) \quad (5.69)$$

où $(C_{ett}^{sol})_0^c$ est la concentration lors de l'initiation de la fissure et le suffixe *ett* représente l'ettringite.

Cette fraction volumique alimente le modèle de pression de la zone cohésive (5.16).

L'ettringite précipitant dans la fissure, l'espèce n'impacte plus l'évolution de la porosité

des milieux poreux. L'équation (5.50) est modifiée de la manière suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\sum_{i \neq \text{ett}=1}^{N^{\text{sol}}} \nu_i \frac{\partial C_i^{\text{sol}}}{\partial t}}{\left(1 + \sum_{i \neq \text{ett}=1}^{N^{\text{sol}}} \nu_i C_i^{\text{sol}}\right)^2} \quad (5.70)$$

5.4 Synthèse de l'interaction chimio-mécanique

Une modélisation poro-chimio-mécanique d'un milieu poreux fissuré est proposée. Un comportement volumique traduisant le comportement d'un milieu poreux sain et un comportement surfacique représentant le comportement chimio-mécanique de la fissure sont modélisés. L'ensemble des équations, les inconnues et les paramètres des modèles mécaniques et le modèle de transport réactif sont synthétisés respectivement dans le Tableau 5.1 et Tableau 5.2.

Le couplage entre les modèles dépend des variables suivantes :

- φ_{ett} et φ_{ett}^c représentent la fraction volumique d'ettringite dans le milieu poreux et dans la fissure. Ces variables calculées par le modèle de transport réactif sont des paramètres des équations de pression des modèles de comportement,
- le saut de déplacement normal $[u_n]$ impacte localement le modèle de transport réactif en modifiant le coefficient de diffusion au sein des fissures. Ce paramètre est évalué par le modèle poro-mécanique.

L'analyse bibliographique a mis en évidence l'importance de ces termes dans le couplage entre les deux physiques. Un des impacts, habituellement étudié et qui n'a pas été pris en compte ici, est l'influence de l'évolution de la microstructure sur les paramètres mécaniques et diffusifs [Bary 08a] [Bary 14] [Patel 16] [Planel 02]. Ces termes sont négligés afin de privilégier l'étude de la fissuration sur la cinétique de gonflement. Ce phénomène semble prédominant dans le cas des Réactions Sulfatiques Internes [Morenon 17b] [Salgues 13] [Martin 13]. Enfin, il a été mis en avant qu'une surpression locale peut modifier le comportement du transport réactif (5.33).

Équations	Inconnues	Paramètres
Comportement volumique		
<p>Équation de la dynamique : (5.1) page 94</p> $\rho \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot (\underline{\sigma}(\underline{x})) + \underline{f} \text{ dans } \Omega$	\underline{u}	ρ, \underline{f}
<p>Modèle de comportement : (5.6) et (5.7) page 96</p> $\underline{\sigma} = \mathbb{C} : \underline{\varepsilon} + \sum_{i=0}^{N_M} \mathbb{C}_i^M : (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}_i^{an}) - b P_{ett} \underline{I}$ $P_{ett} = N \left\langle \varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0 + b \text{tr}(\underline{\varepsilon}) \rangle_+ \right\rangle_+$ $\underline{\varepsilon}_i^{an} = (\mathbb{V}_i^M)^{-1} : \mathbb{C}_i^M : (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}_i^{an})$	$\underline{\sigma}$ P_{ett} $\underline{\varepsilon}_i^{an}$	$\mathbb{C}, \mathbb{C}_i^M, b$ $N, \varphi_{ett}^0, \varphi_{ett}$ \mathbb{V}_i^M
Comportement surfacique		
<p>Relation surfacique-volumique : (5.1) page 94</p> $\underline{\sigma} \cdot \underline{n} = \underline{R} \text{ dans } \Gamma_d^\pm$	\underline{R}	
<p>Condition Signorini-Coulomb : (5.10) et (5.12) page 98</p> $\begin{cases} \ [u]\ \geq 0, \quad R_n + R_n^{adh} \geq 0, \quad \ [u]\ R_n + R_n^{adh} = 0, \\ \left\{ \begin{array}{l} \ \underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}\ < \mu^c R_n + R_n^{adh} , \implies \frac{\partial [u_{ts}]}{\partial t} = 0, \\ \ \underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}\ = \mu^c R_n + R_n^{adh} , \\ \implies \exists \lambda \geq 0, \quad \frac{\partial [u_{ts}]}{\partial t} = -\lambda (\underline{R}_{ts} + \underline{R}_{ts}^{adh}), \end{array} \right. \end{cases}$	R_n^{adh}, R_n $\underline{R}_{ts}^{adh}, \underline{R}_{ts}$	μ^c
<p>Modèle de comportement d'adhésion : (5.13) et (5.16) pages 98 et 100</p> $\underline{R}^{adh} = \beta \left(R_n^0 \underline{n} \otimes \underline{n} + R_{ts}^0 \frac{[u_{ts}] \otimes [u_{ts}]}{\ [u_{ts}]\ ^2} \right) \cdot [u] - (1 - \beta)^{\beta_p} P^c \underline{n}$ $P^c = k_{mat} \left\langle \varphi_{ett}^c - \frac{[u_n]}{h} \right\rangle_+$		R_n^0, R_{ts}^0, β_p $h, k_{mat}, \varphi_{ett}^c$
<p>L'évolution de β est donnée par les équations (5.19), (5.24) aux pages 100 et 101</p>	β	$w_I, w_{II}, \sigma_I, \sigma_{II}$

Tableau 5.1: Résumé du modèle mécanique. Les paramètres φ_{ett}^c et φ_{ett} sont calculés par le modèle de transport réactif.

Équations	Inconnues	Paramètres
Comportement volumique		
<p>Équation de diffusion $\forall N^{aq}$ espèces : (5.26) page 102</p> $\frac{\partial \phi \underline{C}^{aq}}{\partial t} = \text{div}(\underline{\mathbf{D}} \cdot \nabla \underline{C}^{aq}) + \underline{r} + \underline{r}^{\xi}$ dans Ω	\underline{C}^{aq}	ϕ, D_i
<p>Modèle chimique : (5.47) page 108</p> $\left\{ \begin{array}{l} \underline{C}_{tot}^{aq} - [\underline{C}^{aq} + (\underline{\mathbf{S}}^{aq})^T \cdot \underline{\xi}^{aq}(\underline{C}^{aq}) + (\underline{\mathbf{S}}^{ad/aq})^T \cdot \underline{\xi}^{ad}(\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad}) \\ + (\underline{\mathbf{S}}^{sol})^T \cdot \underline{C}^{sol}] = \underline{0} \\ \underline{C}_{tot}^{ad} - [\underline{C}^{ad} + (\underline{\mathbf{S}}^{ad/ad})^T \cdot \underline{\xi}^{ad}(\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad})] = \underline{0} \\ (\underline{\xi}^{sol}(\underline{C}^{aq}))^T \underline{C}^{sol} = 0 \\ \xi^{el}(\underline{C}^{aq}) = \sum_{i=1}^{N_p^{aq} + N_s^{aq}} z_i C_i^{aq} = 0 \\ \underline{C}^{aq} \geq \underline{0}, \underline{C}^{ad} \geq \underline{0}, \underline{C}^{sol} \geq \underline{0}, \underline{\xi}^{sol}(\underline{C}^{aq}) \geq \underline{0} \end{array} \right.$ <p>$\underline{\xi}^{aq}, \underline{\xi}^{ad}, \underline{\xi}^{sol}$ sont définies dans les équations (5.41), (5.43) et (5.44) aux pages 106, 107</p> <p>Le coefficient d'activité est exprimé par l'équation (5.42) page 106</p>	$\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad}, \underline{C}^{sol}$	$\underline{\mathbf{S}}^{aq}, \underline{\mathbf{S}}^{ad}, \underline{\mathbf{S}}^{sol}$
	$\underline{C}_s^{aq}, \underline{C}_s^{ad}$	$\underline{K}^{aq}, \underline{K}^{ad}, \underline{K}^{sol}$
		A, b
Comportement surfacique		
<p>Flux normal : (5.54) page 110</p> $\underline{\Phi}_n^c = \underline{\mathbf{D}}^c \cdot [\underline{C}^{aq}] \frac{1}{e}$	$\underline{\Phi}_n^c$	$e, \underline{\mathbf{D}}^c$
<p>Diffusion au centre de la fissure : (5.57) (5.59) page 111</p> $\frac{\partial (\underline{C}^{aq})^c}{\partial t} = \text{div}(\underline{\mathbf{D}}^c \cdot (\nabla (\underline{C}^{aq})^c - (\nabla (\underline{C}^{aq})^c \cdot \underline{n}) \otimes \underline{n})) + \underline{r}^{\xi c}$	$(\underline{C}^{aq})^c$	$\underline{\mathbf{D}}^c$
<p>Modèle de diffusion : (5.68) page 112</p> $\left\{ \begin{array}{l} D_i^c = D_i^0 \frac{[u_n]}{[u_{ref}]} \quad \text{Si } [u_n] < [u_{ref}] \\ D_i^c = D_i^0 \end{array} \right.$	D_i^c	$D_i^0, [u_{ref}], [u_n]$
<p>Évolution de la minéralogie : (5.48) (5.69) pages 108 et 112</p> <p>Calcul de la fraction volumique de solide :</p> <p>$\varphi_i = \phi \nu_i C_i^{sol} \forall i \in [1, N^{sol}]$ dans le milieu poreux</p> <p>$\varphi_{ett}^c = \nu_{ett} (C_{ett}^{sol} - (C_{ett}^{sol})_0^c)$ dans la fissure</p> <p>L'évolution de la porosité dépend de l'état de fissuration : non fissuré (5.50) et fissuré (5.70) indiquées aux pages 108 et 113</p>	$\underline{\varphi}, \varphi_{ett}^c$	$\phi, \underline{\nu}, \nu_{ett}$
	ϕ	

Tableau 5.2: Résumé du modèle de transport réactif. Les paramètres $[u_n]$ sont estimés par le modèle mécanique.

Chapitre 6

Résolution numérique

Ce chapitre est consacré à la résolution numérique du modèle explicité au chapitre 5. Dans un premier temps, la résolution du problème poro-mécanique fissuré est détaillée. Dans un second temps, le modèle de transport réactif dans un milieu poreux fissuré est décrit. Par la suite, la résolution du couplage entre les trois domaines de la physique traités est explicitée : diffusion, chimie et mécanique. Enfin, la plateforme numérique Xper sur laquelle le modèle a été développé est présentée.

Sommaire

6.1	Modèle mécanique dans un milieu poreux fissuré	119
6.1.1	Problème poro-mécanique fissuré	119
6.1.2	Modèle de comportement : poro-mécanique	120
6.1.3	Fissures pressurisées	121
6.2	Modèle de transport réactif dans un milieu poreux fissuré	122
6.2.1	Transport réactif dans un milieu poreux fissuré	122
6.2.2	Résolution chimique	124
6.2.3	Transport d'espèces dans un milieu fissuré	128
6.2.4	Évolution de la microstructure	130
6.3	Poro-chimio-mécanique	131
6.3.1	Couplage	131
6.3.2	Problématique du pas de temps	133
6.4	Implémentation	135
6.5	Conclusion	136

6.1 Modèle mécanique dans un milieu poreux fissuré

6.1.1 Problème poro-mécanique fissuré

La discrétisation détaillée du problème mécanique est indiquée dans l'annexe D.1. Le problème mécanique s'écrit sous la forme matricielle suivante : trouver $\underline{u} \in R^{N^{dof}}$ tel que :

$$\mathbf{M}^{mec} \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} + \Sigma^{mec} = \underline{F}^{mec} + \underline{r}^{mec} \quad (6.1)$$

où :

$$\begin{aligned} M_{i,j}^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \rho(\underline{x}) \underline{N}_i(\underline{x}) \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \\ F_j^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Gamma_F^e} \underline{F}_{imp}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_F + \int_{\Omega_e} \underline{f}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \right) \\ \Sigma_{i,j}^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \underline{\underline{\sigma}}(\nabla \underline{u}_i(\underline{x}), \varphi_{ett}(\underline{x})) : \nabla \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \\ r_j^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{(\Gamma_d^\pm)^e} \underline{R}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_d^\pm \end{aligned} \quad (6.2)$$

où N^{dof} est le nombre de degrés de liberté, $\underline{N} \in \mathbb{R}^{N^{nd}}$ représente le vecteur de fonctions de forme (annexe D.1), N^{nd} et N^e représentent respectivement le nombre de nœuds et d'éléments du milieu discrétisé.

Par mesure de lisibilité, les dérivées temporelles du vecteur des déplacements sont notées :

$$\underline{\ddot{u}} = \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} \quad \underline{\dot{u}} = \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} \quad (6.3)$$

L'intégration temporelle de l'équation (6.2) sur $]t_n^{mec}, t_{n+1}^{mec}]$, de longueur Δt^{mec} , s'écrit :

$$\begin{cases} \int_{t_n^{mec}}^{t_{n+1}^{mec}} \mathbf{M}^{mec} \underline{\ddot{u}} dt + \int_{t_n^{mec}}^{t_{n+1}^{mec}} \Sigma^{mec} dt = \int_{t_n^{mec}}^{t_{n+1}^{mec}} \underline{F}^{mec} + \underline{r}^{mec} dt \\ \underline{u}(t_{n+1}^{mec}) = \underline{u}(t_n^{mec}) + \int_{t_n^{mec}}^{t_{n+1}^{mec}} \underline{\dot{u}} dt \end{cases} \quad (6.4)$$

On suppose que la matrice de masse \mathbf{M}^{mec} varie lentement avec le temps [Monerie 01] :

$$\int_{t_n^{mec}}^{t_{n+1}^{mec}} \mathbf{M}^{mec} \underline{\ddot{u}} dt = \mathbf{M}^{mec}(t_{n+1}^{mec}) (\underline{\dot{u}}(t_{n+1}^{mec}) - \underline{\dot{u}}(t_n^{mec})) \quad (6.5)$$

6.1.2.1 Discrétisation temporelle

La méthode du point milieu (6.8) est appliquée [Gonzales 00] [Hauret 06]. La contrainte est exprimée par des variables intégrées, ici par la θ -méthode. Il est rappelé que les paramètres des modèles volumiques ne varient pas au cours des simulations. L'intégration temporelle de la contrainte de pression $\underline{\underline{\sigma}}^{Pett}$ s'écrit :

$$\int_{t_n^{mec}}^{t_{n+1}^{mec}} \underline{\underline{\sigma}}^{Pett} dt = -bN \langle \Delta t^{mec} (\theta \varphi_{ett}(t_{n+1}^{mec}) + (1-\theta) \varphi_{ett}(t_n^{mec})) - \langle \varphi_{ett}^0 + b \Delta t^{mec} (\theta tr(\underline{\underline{\varepsilon}}(t_{n+1}^{mec})) + (1-\theta) tr(\underline{\underline{\varepsilon}}(t_n^{mec}))) \rangle_+ \rangle_+ I \quad (6.12)$$

La contrainte est fonction de la fraction volumique d'ettringite du pas courant t_{n+1}^{mec} qui est supposée connue (section 6.3) : la mécanique est résolue après le transport réactif.

6.1.2.2 Opérateur tangent

La méthode de Newton-Raphson nécessite le calcul des opérateurs tangents. L'écriture indicielle de la contrainte de pression $\underline{\underline{\sigma}}^{Pett}$ est :

$$\sigma_{ij}^{Pett} = -bP_{ett} \delta_{i,j} = -bN \langle \varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0 + b\varepsilon_{nn} \rangle_+ \rangle_+ \delta_{i,j} \quad \forall i, j \in [1, N^d] \quad (6.13)$$

où $\delta_{i,j}$ est le symbole de Kronecker.

L'opérateur tangent associé à la contrainte vaut :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{ij}^{Pett}}{\partial \varepsilon_{kl}} &= (b)^2 NH(\varphi_{ett}^0 + b\varepsilon_{nn}) H(\varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0 + b\varepsilon_{nn} \rangle_+) \frac{\partial (\varepsilon_{nn} \delta_{i,j})}{\partial \varepsilon_{kl}} \\ \frac{\partial \sigma_{ij}^{Pett}}{\partial \varepsilon_{kl}} &= (b)^2 NH(\varphi_{ett}^0 + b\varepsilon_{nn}) H(\varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0 + b\varepsilon_{nn} \rangle_+) \delta_{i,j} \delta_{k,l} \quad \forall i, j, k, l, n \in [1, N^d] \end{aligned} \quad (6.14)$$

La dérivée des crochets de Macaulay $\langle x \rangle_+$ est la fonction de Heaviside, notée $H(x)$.

L'opérateur tangent est non nul pour des pressions strictement positives.

6.1.3 Fissures pressurisées

6.1.3.1 Résolution locale de la fissuration

La description de la fissuration est basée sur une résolution locale du problème de contact frottant en dynamique par l'approche Non Smooth Contact Dynamics (NSCD) développée pour des éléments rigides par [Moreau 99], pour des éléments déformables par [Jean 99] et appliquée aux modèles de zones cohésives par [Monerie 00] [Monerie 01]. Les Éléments Finis sont ainsi traités comme des corps indépendants où les conditions aux limites permettent de traiter la fissuration. Les sauts de déplacement et les réactions locales sont calculés à mi pas de temps. Les informations venant de la résolution globale sont calculées par une intégration via la θ -méthode (cf. section 6.1.1). Pour plus de détails, voir [Perales 05] [Monerie 01] [Dubois 10].

6.1.3.2 Modèle poro-mécanique surfacique

Dans le modèle poro-mécanique surfacique, décrit dans la section 5.2.3.2, la contrainte d'adhésion \underline{R}^{adh} s'écrit :

$$\underline{R}^{adh} = \underline{K}(\beta) \cdot [\underline{u}] - (1 - \beta)^{\beta_p} P^{ch} \underline{n} \quad (6.15)$$

La pression évolue en fonction de la fraction volumique d'ettringite φ_{ett}^c :

$$P^{ch} = k_{mat} \left\langle \varphi_{ett}^c - \frac{[u_n]}{h} \right\rangle_+ \quad (6.16)$$

où h est la longueur caractéristique de la zone cohésive [m] et k_{mat} est le coefficient de compressibilité de l'interface [Pa].

Le modèle poro-mécanique d'adhésion est écrit en impulsion. L'intégration spatiale de \underline{R}^{adh} est obtenue en multipliant la contrainte par la surface spécifique de contact S_c . L'expression de l'impulsion d'adhésion est obtenue :

$$S_c \Delta t^{mec} \underline{R}^{adh} = S_c \Delta t^{mec} \left(\underline{K}(\beta(t_{n+1/2}^{mec})) \cdot [\underline{u}(t_{n+1/2}^{mec}, \underline{x})] - (1 - \beta(t_{n+1/2}^{mec}))^{\beta_p} P^{ch} \underline{n} \right) \quad (6.17)$$

Les valeurs de l'endommagement et du saut de déplacement sont calculées au pas actuel. L'intégration temporelle de la pression chimique dépend de la fraction volumique d'ettringite au sein des fissures à mi pas (méthode du point milieu) et de l'ouverture de la fissure :

$$P^{ch} = k_{mat} \left\langle \theta \varphi_{ett}^c(t_{n+1}^{mec}, \underline{x}) + (1 - \theta) \varphi_{ett}^c(t_n^{mec}, \underline{x}) - \frac{[u_n](t_{n+1/2}^{mec})}{h} \right\rangle_+ \quad (6.18)$$

6.2 Modèle de transport réactif dans un milieu poreux fissuré

6.2.1 Transport réactif dans un milieu poreux fissuré

La discrétisation détaillée du problème diffusif est indiquée dans la section de l'annexe D.2.1. Le problème (D.15) résolu indépendamment pour chaque espèce chimique s'écrit sous forme matricielle :

trouver $\underline{C}_k^{aq} \in R^{N^{dof}}$ tel que :

$$\mathbf{V}_k^{ch} \frac{\partial \underline{C}_k^{aq}}{\partial t} + \mathbf{K}_k^{ch} \underline{C}_k^{aq} = \underline{F}_k^{ch} + \underline{R}_k^{ch} + \underline{R}_k^\xi \quad \forall k \in [1, N^{aq}] \quad (6.19)$$

Les vecteurs et les matrices décrits précédemment sont égaux à :

$$\begin{aligned}
(V_{i,j}^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \phi(\underline{x}) N_i(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega \\
(K_{i,j}^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \underline{D}_k(\underline{x}) \nabla N_i(\underline{x}) \cdot \nabla N_j(\underline{x}) d\Omega \\
(F_j^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{(\Gamma_\Phi)^e} (\Phi_{imp})_k(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma + \int_{\Omega_e} r_k(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega \right) \\
(R_j^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{(\Gamma_d^-)^e} \Phi_k^- N_j(\underline{x}) d\Gamma + \int_{(\Gamma_d^+)^e} \Phi_k^+ N_j(\underline{x}) d\Gamma \right) \\
(R_j^\xi)_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} r_k^\xi N_j(\underline{x}) d\Omega
\end{aligned} \tag{6.20}$$

où $\underline{N} \in \mathbb{R}^{N^{nd}}$ représente le vecteur de fonctions de forme et est défini dans l'annexe D.2.1. N^e représente le nombre d'éléments du milieu discrétisé.

Les réactions chimiques sont résolues indépendamment à chaque nœud du maillage Éléments Finis [Nardi 14] [Parkhurst 15] [Leblond 17] [Bergheau 19]. Le vecteur représentant la contribution des réactions dans le transport des espèces. $\underline{R}^\xi(\underline{x})$ est ainsi discrétisé pour chaque nœud :

$$\forall X \in \Omega, \quad \underline{R}^\xi(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd}} R_j^\xi N_j(\underline{x}) \tag{6.21}$$

Ainsi :

$$(R_j^\xi)_k = \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{i_{Ce}} \int_{\Omega_e} (r_i^\xi)_k N_i(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega \tag{6.22}$$

La discrétisation temporelle s'effectue à l'aide de la θ -méthode, de la même manière que le problème mécanique. Le pas de temps du transport réactif est noté Δt^{ch} . L'équation (6.19) est intégrée sur l'intervalle. $]t_n^{ch}, t_{n+1}^{ch}]$, $\forall k \in [1, N^{aq}]$:

$$\int_{t_n^{ch}}^{t_{n+1}^{ch}} \mathbf{V}_k^{ch} \frac{\partial \underline{C}_k^{aq}}{\partial t} + \mathbf{K}_k^{ch} \underline{C}_k^{aq} dt = \int_{t_n^{ch}}^{t_{n+1}^{ch}} \underline{F}_k^{ch} + \underline{R}_k^{ch} + \underline{R}_k^\xi dt$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{V}_k^{ch} (\underline{C}_k^{aq}(t_{n+1}^{ch}) - \underline{C}_k^{aq}(t_n^{ch})) + \Delta t^{ch} \mathbf{K}_k^{ch} (\theta \underline{C}_k^{aq}(t_{n+1}^{ch}) + (1 - \theta) \underline{C}_k^{aq}(t_n^{ch})) = \\
\Delta t^{ch} \left(\theta \left(\underline{F}_k^{ch}(t_{n+1}^{ch}) + \underline{r}_k^{ch}(t_{n+1}^{ch}) + \underline{r}_k^\xi(t_{n+1}^{ch}) \right) + (1 - \theta) \left(\underline{F}_k^{ch}(t_n^{ch}) + \underline{r}_k^{ch}(t_n^{ch}) + \underline{r}_k^\xi(t_n^{ch}) \right) \right)
\end{aligned} \tag{6.23}$$

Le système à résoudre est donc le suivant :

$$\begin{aligned} \underline{C}_k^{aq}(t_{n+1}^{ch}) = & (\mathbf{V}_k^{ch} + \Delta t^{ch} \theta \mathbf{K}_k^{ch})^{-1} [(\underline{F}_k^{ch}(t_{n+1}^{ch}) + \underline{r}_k^{ch}(t_{n+1}^{ch}) + \underline{r}_k^\xi(t_{n+1}^{ch})) \\ & + \Delta t^{ch} (1 - \theta) (\underline{F}_k^{ch}(t_n^{ch}) + \underline{r}_k^{ch}(t_n^{ch}) + \underline{r}_k^\xi(t_n^{ch})) \\ & + (\mathbf{V}_k^{ch} - \Delta t^{ch} (1 - \theta) \mathbf{K}_k^{ch} \underline{C}_k^{aq}(t_n^{ch})] \quad \forall k \in [1, N^{aq}] \end{aligned} \quad (6.24)$$

Il est détaillé par la suite les résolutions du système chimique et du transport au sein de la fissure.

6.2.2 Résolution chimique

Le système chimique à résoudre pour chaque nœud est le suivant (pour les notations voir section 5.3.2.3) :

trouver $\underline{C}^{aq} \in \mathbb{R}^{N_p^{aq}}$, $\underline{C}^{ad} \in \mathbb{R}^{N_p^{ad}}$ et $\underline{C}^{sol} \in \mathbb{R}^{N^{sol}}$ tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{C}_{tot}^{aq} - \left[\underline{C}^{aq} + (\mathbf{S}^{aq})^T \underline{\xi}^{aq} + (\mathbf{S}^{ad/aq})^T \underline{\xi}^{ad} + (\mathbf{S}^{sol})^T \underline{C}^{sol} \right] = \underline{0} \\ \underline{C}_{tot}^{ad} - \left[\underline{C}^{ad} + (\mathbf{S}^{ad/ad})^T \underline{\xi}^{ad} \right] = \underline{0} \\ \underline{\xi}^{sol} (\underline{C}^{aq})^T \underline{C}^{sol} = 0 \\ \xi_i^{aq} (\underline{C}^{aq}) = \frac{K_i^{aq}}{\gamma_i} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (\gamma_j C_j^{aq})^{S_{i,j}^{aq}} \\ \xi_i^{ad} (\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad}) = K_i^{ad} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (\gamma_j C_j^{aq})^{S_{i,j}^{ad/aq}} \prod_{j=1}^{N_p^{ad}} (C_j^{ad})^{S_{i,j}^{ad/ad}} \\ \xi_i^{sol} (\underline{C}^{aq}) = (K_i^{sol})^{-1} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (\gamma_j C_j^{aq})^{S_{i,j}^{sol}} - 1 \\ \underline{C}^{aq} \geq \underline{0}, \quad \underline{C}^{ad} \geq \underline{0}, \quad \underline{C}^{sol} \geq \underline{0} \end{array} \right. \quad (6.25)$$

La résolution chimique s'effectue après la diffusion des espèces chimiques et est résolue au pas t_{n+1}^{ch} .

La résolution chimique est basée sur les travaux de [De Dieuleveult 09] [Sabit 14]. En considérant que les concentrations aqueuses et sorbées sont strictement positives, le système peut être réécrit en fonction de variables logarithmiques permettant d'assurer la positivité des concentrations lors de la résolution du système. Les lois d'action de masse des réactions aqueuses et de sorption sont réécrites de la manière suivante

[De Dieuleveult 09] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_i^{aq}(\underline{C}^{aq}) = \exp \left[\ln(K_i^{aq}) - \ln(\gamma_i) + \sum_{j=1}^{N_p^{aq}} S_{i,j}^{aq} (\ln(\gamma_j) + \ln(C_j^{aq})) \right] \quad \forall i \in [1, N_s^{aq}] \\ \xi_i^{ad}(\underline{C}^{aq}, \underline{C}^{ad}) = \exp \left[\ln(K_i^{ad}) + \sum_{j=1}^{N_p^{aq}} S_{i,j}^{ad/aq} (\ln(\gamma_j) + \ln(C_j^{aq})) + \sum_{j=1}^{N_p^{ad}} S_{i,j}^{ad/ad} \ln(C_j^{ad}) \right] \quad \forall i \in [1, N_s^{ad}] \end{array} \right. \quad (6.26)$$

La loi d'action de masse des réactions solides est aussi réécrite :

$$\begin{aligned} (K_i^{sol})^{-1} \prod_{j=1}^{N_p^{aq}} (\gamma_j C_j^{aq})^{S_{i,j}^{sol}} &= 1 \quad \forall i \in [1, N^{sol}] \\ \exp \left(-\ln(K_i^s) + \sum_{j=1}^{N_p^{aq}} S_{i,j}^{sol} (\ln(\gamma_j) + \ln(C_j^{aq})) \right) &= \exp(0) \end{aligned} \quad (6.27)$$

La fonction $x \rightarrow \exp(x)$ étant bijective, on a :

$$\xi_i^{sol*}(\underline{C}^{aq}) = -\ln(K_i^s) + \sum_{j=1}^{N_p^{aq}} S_{i,j}^{sol} (\ln(\gamma_j) + \ln(C_j^{aq})) = 0 \quad \forall i \in [1, N^{sol}] \quad (6.28)$$

Le système à résoudre devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Xi^{aq} = \underline{C}_{tot}^{aq} - \left[\exp(\ln(\underline{C}^{aq})) + (\mathbf{S}^{aq})^T \underline{\xi}^{aq} + (\mathbf{S}^{ad/aq})^T \underline{\xi}^{ad} + (\mathbf{S}^{sol})^T \underline{C}^{sol} \right] = \underline{0} \\ \Xi^{ad} = \underline{C}_{tot}^{ad} - \left[\exp(\ln(\underline{C}^{ad})) + (\mathbf{S}^{ad/ad})^T \underline{\xi}^{ad} \right] = \underline{0} \\ \Xi^{sol} = \underline{\xi}^{sol*}(\underline{C}^{aq}) = 0 \\ \underline{C}^{aq} > \underline{0}, \quad \underline{C}^{ad} > \underline{0}, \quad \underline{C}^{sol} > \underline{0} \end{array} \right. \quad (6.29)$$

L'unicité de la solution a été démontrée dans [Erhel 18]. Le système non linéaire est résolu par une méthode de Newton-Raphson. Le système s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \Xi^{aq}}{\partial \ln(\underline{C}^{aq})} & \frac{\partial \Xi^{aq}}{\partial \ln(\underline{C}^{ad})} & \frac{\partial \Xi^{aq}}{\partial \underline{C}^{sol}} \\ \frac{\partial \Xi^{ad}}{\partial \ln(\underline{C}^{aq})} & \frac{\partial \Xi^{ad}}{\partial \ln(\underline{C}^{ad})} & \mathbf{0} \\ -\frac{\partial \Xi^{sol}}{\partial \ln(\underline{C}^{aq})} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ln(\underline{C}^{aq})^{i+1} - \ln(\underline{C}^{aq})^i \\ \ln(\underline{C}^{ad})^{i+1} - \ln(\underline{C}^{ad})^i \\ (\underline{C}^{sol})^{i+1} - (\underline{C}^{sol})^i \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \Xi^{aq} \\ \Xi^{ad} \\ \Xi^{sol} \end{pmatrix} \quad (6.30)$$

où $i \in N^{nr}$ est une itération de Newton-Raphson. Les termes de la matrice jacobienne sont donnés ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Xi_i^{aq}}{\partial \ln(C_j^{aq})} = -\delta_{i,j} \exp(\ln(C_i)) - \sum_{k=1}^{N_s^{aq}} S_{j,k}^{aq} \frac{\partial \xi_i^{aq}}{\partial \ln(C_j^{aq})} - \sum_{k=1}^{N_s^{ad}} S_{j,k}^{ad} \frac{\partial \xi_k^{ad}}{\partial \ln(C_j^{aq})} \\ \frac{\partial \Xi_i^{aq}}{\partial \ln(C_j^{ad})} = - \sum_{k=1}^{N_s^{ad}} S_{j,k}^{ad} \frac{\partial \xi_k^{ad}}{\partial \ln(C_j^{ad})} \\ \frac{\partial \Xi_i^{ad}}{\partial \ln(C_j^{aq})} = - \sum_{k=1}^{N_s^{ad}} S_{i,k}^{ad/ad} \frac{\partial \xi_k^{ad}}{\partial \ln(C_j^{aq})} \\ \frac{\partial \Xi_i^{sol}}{\partial \ln(C_j^{aq})} = - \sum_{k=1}^{N_p^{ad}} S_{i,k}^{sol} \left(\frac{\partial \ln(\gamma_k)}{\partial \ln(C_j)} + \delta_{k,j} \ln(C_k^{aq}) \right) \\ \frac{\partial \Xi_i^{ad}}{\partial \ln(C_j^{ad})} = -\delta_{i,j} \exp(\ln(C_i)) - \sum_{k=1}^{N_s^{ad}} S_{i,k}^{ad/ad} \frac{\partial \xi_k^{ad}}{\partial \ln(C_j^{ad})} \\ \frac{\partial \Xi_i^{aq}}{\partial C_j^{sol}} = - \sum_{k=1}^{N^{sol}} S_{j,k}^{sol} \delta_{k,j} \end{array} \right. \quad (6.31)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \xi_i^{aq}}{\partial \ln(C_j^{aq})} = \left(-\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(C_i^{aq})} + \sum_{k=1}^{N_p^{aq}} S_{i,k}^{aq} \left(\frac{\partial \ln(\gamma_k)}{\partial \ln(C_j)} + \delta_{k,j} \ln(C_k^{aq}) \right) \right) \xi_i^{aq} \\ \frac{\partial \xi_i^{ad}}{\partial \ln(C_j^{aq})} = \left(\sum_{k=1}^{N_p^{aq}} S_{i,k}^{ad/aq} \left(\frac{\partial \ln(\gamma_k)}{\partial \ln(C_j)} + \delta_{k,j} \ln(C_k^{aq}) \right) \right) \xi_i^{ad} \\ \frac{\partial \xi_i^{ad}}{\partial \ln(C_j^{ad})} = \left(\sum_{k=1}^{N_p^{ad}} S_{i,k}^{ad/ad} \delta_{k,j} \ln(C_k^{ad}) \right) \xi_i^{ad} \end{array} \right. \quad (6.32)$$

Des spécificités de la résolution chimiques sont indiquées dans la suite.

Coefficients d'activités

Au vu du fort impact des alcalins dans les réactions sulfatiques (section 2.2.3), le modèle proposé par [De Dieuleveult 09] et [Sabit 14] a été complété par la prise en compte des coefficients d'activités.

Le coefficient d'activité est ici modélisé par l'équation de Davies ($A \in \mathbb{R}^+$ et $b \in \mathbb{R}^+$) :

$$\begin{cases} IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_p^{aq} + N_s^{aq}} z_i^2 C_i^{aq} \\ \ln(\gamma_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{IS}}{1 + \sqrt{IS}} - bIS \right) \end{cases} \quad (6.33)$$

La dérivée partielle par rapport à la concentration i vaut :

$$\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \ln(C_j^{aq})} = -Az_i^2 \left(\frac{1}{2\sqrt{IS} (1 + \sqrt{IS})^2} - b \right) \frac{\delta_{i,j} z_j^2 \exp(\ln(C_i))}{2} \quad (6.34)$$

Cas d'une dissolution totale solide

Dans le cas d'une dissolution totale, la condition de stricte positivité des concentrations solides est assurée par une méthode d'élimination. La concentration du solide et la loi d'action de masse associée (6.28) ne sont pas prise en compte dans la résolution du système dans le cas où la concentration du solide est proche de zéro¹ et que la loi d'action de masse du solide (6.28) devient négative, c'est-à-dire que le système tend à la dissolution de l'espèce étudiée.

Équation d'électroneutralité

Le modèle permet d'imposer l'équation d'électroneutralité (6.35) afin de prendre en compte l'impact des alcalins dans l'évolution de la minéralogie [Damidot 93] [Poyet 07] [Neji 14].

$$\xi^{el}(\underline{C}^{aq}) = \sum_{i=1}^{N^{aq}} z_i C_i^{aq} = \sum_{i=1}^{N_p^{aq} + N_s^{aq}} z_i \exp(\ln(C_i^{aq})) = 0 \quad (6.35)$$

où z_i est le nombre valence de l'espèce i .

L'ajout de l'équation d'électroneutralité au système chimique rend le système sur-contraint. Ainsi, pour imposer l'électroneutralité, il est nécessaire d'enlever une équation. Il a été choisi, comme sur le logiciel *CHESS* [Van der Lee 09], de supprimer une équation de conservation de la masse d'une concentration aqueuse.

La dérivée partielle de l'équation (6.35) par le logarithme d'une concentration aqueuse i est :

$$\frac{\partial \xi^{el}}{\partial \ln(C_i^{aq})} = z_i \times \exp(\ln(C_i^{aq})) \quad \forall i \in [1, N^{aq}-1] \quad (6.36)$$

Cas des conditions de Dirichlet

Lorsqu'une concentration aqueuse est imposée, elle n'est pas prise en compte dans la résolution (méthode d'élimination). La concentration reste constante, mais la loi

1. La tolérance est choisie par l'utilisateur et a été pris égal à 10^{-16} dans les applications

d'action de masse de l'espèce n'est pas prise en compte [Leblond 17] [Bergheau 19]. Dans le cas, où l'ensemble des concentrations aqueuses est imposé, le système chimique n'est pas résolu.

Remarque sur la méthode de résolution

La résolution logarithmique assure la positivité des concentrations, néanmoins la convergence de la méthode peut ne plus être assurée pour un chargement chimique trop important. De plus, l'ensemble des réactions solides est considéré. Deux solides pouvant avoir des coefficients stœchiométriques proches, il est possible que la matrice jacobienne soit mal conditionnée voire non inversible. Un exemple est donnée dans l'annexe D.2.3.

Traitement d'un milieu hétérogène

L'approche utilisée pour l'étude de la fissuration est une approche multicorps. Chaque maille est un corps indépendant lié aux autres par un modèle cohésif. L'implémentation de zones cohésives en temps que condition mixte [Perales 05] permet de s'affranchir d'utilisation d'une maille de transition d'interphase entre deux mailles ayant des propriétés chimiques différentes comme il est effectué pour des modèles aux Élément Finis classiques [Bergheau 19]. La résolution de la chimie dans un milieu hétérogène s'effectue en résolvant la chimie locale associée à chaque nœud. Dans la Figure 6.1 il est présenté un cas élémentaire composé de deux mailles élément finis. Les nœuds vert et bleu présentés n'ont pas la même résolution chimique.

6.2.3 Transport d'espèces dans un milieu fissuré

Transport normal à la fissure

La contribution normale de la fissure est représentée par le vecteur \underline{R}^{ch} (équations (6.19) et (6.20)) dont l'expression en fonction du saut de concentration est décrite ci-dessous (5.54) :

$$\begin{aligned} \underline{R}_k^{ch} &= \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{j=1}^{N^{nd}} \left(\int_{(\Gamma_d^-)^e} \underline{\Phi}^- N_j(\underline{x}) d\Gamma + \int_{(\Gamma_d^+)^e} \underline{\Phi}^+ N_j(\underline{x}) d\Gamma^e \right) \\ \underline{R}^{ch} &= \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{j=1}^{N^{nd}} \left(- \int_{(\Gamma_d^-)^e} \underline{D}_k^c [\underline{C}^{aq}] \frac{1}{e} N_j(\underline{x}) d\Gamma + \int_{(\Gamma_d^+)^e} \underline{D}_k^c [\underline{C}^{aq}] \frac{1}{e} N_j(\underline{x}) d\Gamma^e \right) \end{aligned} \quad (6.37)$$

où $\underline{D}_k^c \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur de diffusion des espèces dans la fissure [$m^2.s^{-1}$], e est une longueur caractéristique liée au calcul du gradient local [m] et $[\underline{C}^{aq}] \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur saut de concentration représentant la différence de concentration entre les deux lèvres de la fissure $(\underline{C}^{aq})^+ \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur Γ_d^+ et $(\underline{C}^{aq})^- \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur Γ_d^- .

$$[\underline{C}^{aq}] = (\underline{C}^{aq})^+ - (\underline{C}^{aq})^- = \sum_{k \in \Gamma_d^+} (\underline{C}^{aq})_k N_k(\underline{x}) - \sum_{l \in \Gamma_d^-} (\underline{C}^{aq})_l N_l(\underline{x}) \quad (6.38)$$

Le vecteur \underline{R}^{ch} s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \underline{R}^{ch} = & \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{j=1}^{N^{nd}} \left(- \int_{(\Gamma_d^-)^e} \underline{D}_k^c \frac{1}{e} \left(\sum_{k \in \Gamma_d^+} \underline{C}_k^{aq} N_k(\underline{x}) - \sum_{l \in \Gamma_d^-} \underline{C}_l^{aq} N_l(\underline{x}) \right) N_j(\underline{x}) d\Gamma^e \right) \\ & + \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{j=1}^{N^{nd}} \left(\int_{(\Gamma_d^+)^e} \underline{D}_k^c \frac{1}{e} \left(\sum_{k \in \Gamma_d^+} \underline{C}_k^{aq} N_k(\underline{x}) - \sum_{l \in \Gamma_d^-} \underline{C}_l^{aq} N_l(\underline{x}) \right) N_j(\underline{x}) d\Gamma^e \right) \end{aligned} \quad (6.39)$$

Transport au sein de la fissure

Une description détaillée de la discrétisation spatiale du problème de transport d'espèce au sein de la fissure est donnée en annexe D.2.2. Ci-dessous, la forme matricielle de la diffusion au sein des fissures est donnée. Cette dernière est résolue indépendamment pour chaque espèce chimique :

trouver $\underline{C}_k^{aq} \in R^{N^{nd}}$ tel que :

$$\mathbf{V}^{chc} \frac{\partial \underline{C}_k^{aq}}{\partial t} + \mathbf{K}_k^{chc} \underline{C}_k^{aq} = \mathbf{V}^{chc} \underline{r}_k^\xi \quad \forall k \in [1, N^{aq}] \quad (6.40)$$

Comme pour la résolution de la diffusion dans un milieu poreux fissuré, le vecteur décrivant la contribution des réactions chimiques est discrétisé pour chaque nœud. La fonction d'Heaviside $H([\underline{u}_n])$ représente ici le fait que le transport dans les fissures n'est pas simulé lorsque la fissure n'est pas ouverte. Les matrices globales sont écrites ci-dessous :

$$\begin{aligned} \mathbf{V}^{chc} = & \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{nd}} \int_{(\Gamma_d^+)^e} H([\underline{u}_n]) \frac{1}{4} \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} N_l^- \right) N_i^+ d\Gamma^e \\ & + \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{nd}} \int_{(\Gamma_d^-)^e} H([\underline{u}_n]) \frac{1}{4} \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} N_l^- \right) N_i^- d\Gamma^e \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_k^{chc} = & \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{nd}} \int_{(\Gamma_d^+)^e} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} \nabla^{ts} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} \nabla^{ts} N_l^- \right) \cdot \nabla^{ts} N_i^+ d\Gamma^e \\ & + \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{nd}} \int_{(\Gamma_d^-)^e} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} \nabla^{ts} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} \nabla^{ts} N_l^- \right) \cdot \nabla^{ts} N_i^- d\Gamma^e \end{aligned}$$

La discrétisation temporelle via une θ -méthode, sur un intervalle $]t_n^{ch}, t_{n+1}^{ch}]$ de pas de temps Δt^{ch} donne :

trouver $\underline{C}_k^{aq}(t_{n+1}^{ch})$ tel que :

$$\begin{aligned} \underline{C}_k^{aq}(t_{n+1}^{ch}) = & (\mathbf{V}_k^{chc} + \Delta t^{ch} \theta \mathbf{K}_k^{chc})^{-1} [\mathbf{V}_k^{chc} \Delta t^{ch} (\theta \underline{r}_k^\xi(t_{n+1}^{ch}) + (1 - \theta) \underline{r}_k^\xi(t_n^{ch})) \\ & + (\mathbf{V}_k^{chc} - \Delta t^{ch} (1 - \theta) \mathbf{K}_k^{chc}) \underline{C}_k^{aq}(t_n^{ch})] \quad \forall k \in [1, N^{aq}] \end{aligned} \quad (6.42)$$

L'équation (6.42) est ajoutée à l'équation du système global (6.24) afin de modéliser le transport réactif dans un milieu poreux fissuré.

6.2.4 Évolution de la microstructure

Le calcul de l'évolution de la porosité du milieu poreux dépend de l'état de fissuration.

Dans le cas où le milieu n'est pas fissuré :

Dans ce cas, la variation temporelle de la porosité dépend de la variation des concentrations de chaque solide, d'après (5.50) :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i \frac{\partial C_i^{sol}}{\partial t}}{\left(1 + \sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i C_i^{sol}\right)^2} \quad (6.43)$$

où $\underline{\nu} \in \mathbb{R}^{N^{sol}}$ est le vecteur des volumes molaires des solides [$m^3 \cdot mol^{-1}$]. L'intégration temporelle implicite de la formule (6.43) donne :

$$\phi(t_{n+1}^{ch}) = \phi(t_n^{ch}) - \frac{\sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i (C_i^{sol}(t_{n+1}^{ch}) - C_i^{sol}(t_n^{ch}))}{\left(1 + \sum_{i=1}^{N^{sol}} \nu_i C_i^{sol}(t_n^{ch})\right)^2} \quad (6.44)$$

La fraction volumique dans le milieu poreux est réactualisée en fonction des propriétés microstructurales :

$$\varphi_i(t_{n+1}^{ch}) = \phi(t_{n+1}^{ch}) \times \nu_i \times C_i^{sol}(t_{n+1}^{ch}) \quad \forall i \in N^{sol} \quad (6.45)$$

Dans le cas où le milieu est fissuré :

Il est considéré que l'ettringite précipite dans la fissure et comme décrit dans l'équation (5.70), sa contribution n'est pas prise en compte dans le calcul de la porosité :

$$\phi(t_{n+1}^{ch}) = \phi(t_n^{ch}) - \frac{\sum_{i \neq \text{ett}=1}^{N^{sol}} \nu_i (C_i^{sol}(t_{n+1}^{ch}) - C_i^{sol}(t_n^{ch}))}{\left(1 + \sum_{i \neq \text{ett}=1}^{N^{sol}} \nu_i C_i^{sol}(t_n^{ch})\right)^2} \quad (6.46)$$

La fraction volumique d'ettringite dans la fissure est indépendante de la porosité au

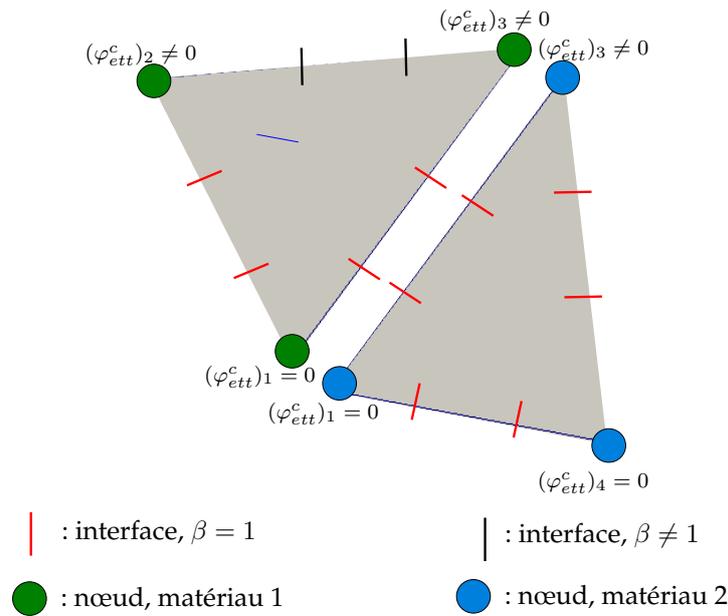


Figure 6.1: Illustration schématique du calcul de la fraction volumique au sein de la fissure φ_{ett}^c . Les nœuds sont représentés par des cercles et les interfaces par des barres dont la couleur dépend de la valeur de la variable d'adhésion β .

sein du matériau :

$$\varphi_{ett}^c(t_{n+1}^{ch}) = \nu_{ett} (C_{ett}^{sol}(t_{n+1}^{ch}) - (C_{ett}^{sol})_0^c) \quad (6.47)$$

Les évolutions des fractions volumiques et de la porosité sont calculées pour chaque nœud. Le milieu est considéré fissuré si au moins une interface voisine du nœud étudié est endommagée. L'algorithme de résolution est décrit dans la Figure 6.2 et est explicité dans la Figure 6.1. Dans la Figure 6.1 il est indiqué un exemple élémentaire composé de deux mailles dont les interfaces sont indiquées par des barres et les nœuds par des cercles. Dans le cas, où l'une des interfaces situés sur une vectrice au contact avec un nœud est endommagée (soit $\beta < 1$) alors le calcul de la fraction volumique d'ettringite dans la fissure est effectué.

6.3 Poro-chimio-mécanique

6.3.1 Couplage

La résolution d'un problème de couplage est fortement liée à l'intégration numérique choisie. Un modèle avec un couplage séquentiel ne prend pas en compte les termes d'interaction, comme l'impact de la fissuration sur le transport, contrairement aux modèles itératifs.

Dans cette étude, le système est résolu par une approche itérative/étagée avec un couplage faible, c'est-à-dire que pour chaque itération les différentes physiques sont résolues les unes après les autres sans qu'il y ait un critère de convergence sur le système global multiphysique. De plus, chaque physique est résolue séparément. Ce

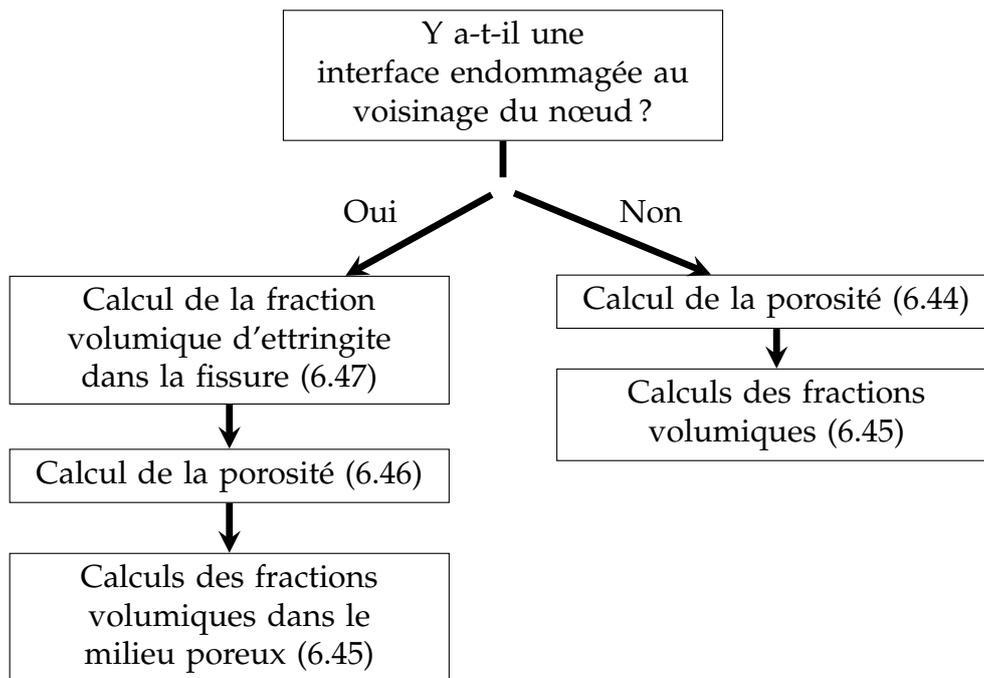


Figure 6.2: Organigramme traitant de l'évolution de la microstructure pour un nœud.

dernier point permet d'affiner les différents modèles séparément ou de la résoudre par différents logiciels (éventuellement en "boite-noire").

L'organigramme présenté dans la Figure 6.3 présente la résolution étagée du modèle chimio-poro-mécanique pour le temps t_{n+1} . Au début du pas de temps, le modèle de diffusion d'espèces chimiques dans un milieu poreux fissuré est résolu. Ce modèle évolue en fonction de l'ouverture de la fissure et des réactions chimiques calculées au pas de temps précédent. Les paramètres de sortie de ce module sont les concentrations aqueuses. Ces paramètres sont les données d'entrée du module chimique. La résolution chimique fournit l'évolution des concentrations. Les concentrations solides permettent de calculer l'évolution de la microstructure. La fraction volumique d'ettringite dans le volume et dans les interfaces sont les paramètres d'entrée du modèle poro-mécanique fissuré. Ce module met à jour l'ensemble des forces et des déplacements du milieu. L'ouverture de fissure calculée est prise en compte dans le calcul de la diffusion de l'itération suivante.

Le problème diffusif peut être résolu par une intégration temporelle semi-implicite ou implicite. La résolution chimique modifie les concentrations à chaque nœud du maillage par une résolution locale du problème. L'impact des réactions chimiques n'est pas calculé explicitement dans le modèle de diffusion. Dans le cas d'une fissuration, les nœuds sont dédoublés (chaque maille est un corps indépendant lié aux autres par un modèle cohésif) et la résolution chimique s'effectue ainsi sur un plus grand nombre de nœuds. La mécanique est résolue de manière semi-implicite. Dans le cas d'un chargement chimique faible, les systèmes diffusif et mécanique peuvent être résolus par une résolution explicite.

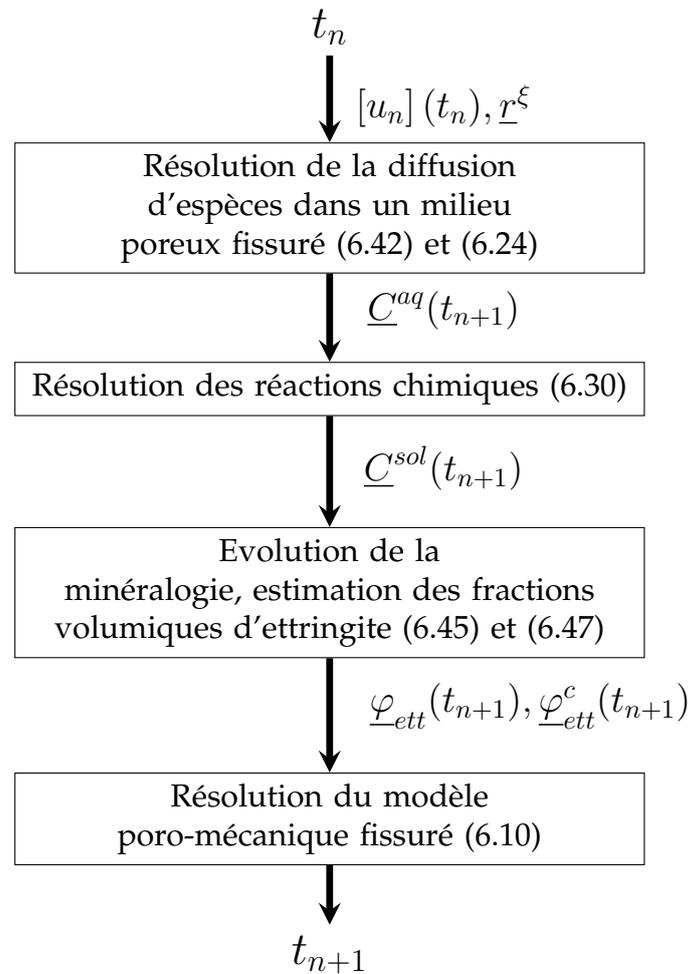


Figure 6.3: Organigramme de résolution chimio-mécanique t_{n+1} .

6.3.2 Problématique du pas de temps

Le transport réactif est uniquement dépendant du temps de diffusion et donc du coefficient de diffusion du matériau. Pour le mortier, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. L'étude du vieillissement du matériau cimentaire s'effectue généralement pour de larges pas de temps suivant les attaques chimiques étudiées, le maillage et la méthode de couplage utilisés [Carrayrou 10].

La résolution du problème de contact frottant par la méthode Non-Smooth Contact Dynamics (NSCD) impose un pas de calcul mécanique faible, de l'ordre de 10^{-6}s [Monerie 01]. Ce pas de temps est trop faible pour l'étude des réactions sulfatiques qui sont de l'ordre de la dizaine de jours. Dans le cas du couplage diffusion thermique-mécanique [Bichet 17] a proposé le changement de variable suivant :

$$\Delta t^{ch} = a \Delta t^{mec} \quad (6.48)$$

avec $a \in \mathbb{R}^+$.

Les équations de diffusion dans la matrice et dans les fissures s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi \underline{C}^{aq}}{\partial t^{mec}} = \text{div} (a \mathbf{D} \nabla \underline{C}^{aq}) + a \underline{r} + a \underline{r}^\xi \\ \frac{\partial (\underline{C}^{aq})^c}{\partial t^{mec}} = \text{div} (a \mathbf{D}^c \nabla^{ts} (\underline{C}^{aq})^c) + a \underline{r}^\xi \end{cases} \quad (6.49)$$

Étant donné que les réactions chimiques sont supposées instantanées, le changement de variable proposé est équivalent à un terme source et des coefficients de diffusion modifiés. Les réactions chimiques correspondant à une sollicitation mécanique, par l'intermédiaire du modèle poro-mécanique, ce changement de variable induit une accélération d'un chargement mécanique ce qui est usuellement effectué en simulation dynamique afin de réduire le temps de calcul.

Dans le cas où le gonflement d'origine chimique est la seule source de déformation du matériau poreux, la cinétique de gonflement du matériau est proportionnelle à la cinétique de diffusion. Ainsi, les déformations visqueuses sont dépendantes du pas de temps chimique :

$$\frac{\partial \underline{\varepsilon}_i^{an}}{\partial t^{ch}} = (\mathbb{V}_i^M)^{-1} : \mathbb{C}_i^M : (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}_i^{an}) \quad (6.50)$$

$$\frac{\partial \underline{\varepsilon}_i^{an}}{\partial t^{mec}} = a (\mathbb{V}_i^M)^{-1} : \mathbb{C}_i^M : (\underline{\varepsilon} - \underline{\varepsilon}_i^{an})$$

a est nommé paramètre de pas de temps chimique par la suite. Les termes des tenseurs visqueux doivent être modifiés.

La Figure 6.4 représente l'expansion homogénéisée d'un domaine Ω pour différents pas de temps mécaniques. Le domaine est composé d'un carré contenant quatre éléments soumis à un chargement chimique. Une concentration de sulfate est imposée au bord induisant la précipitation d'ettringite et le gonflement du domaine. L'expansion admet un seuil de début d'expansion dû au modèle poro-élastique (5.6). L'expansion est bornée par le réactif limitant présent dans le matériau. Le système est étudié pour trois pas de temps différents modifiant le coefficient de diffusion du milieu poreux et le tenseur visqueux. Une seule branche de Maxwell est considérée et a est égal à 10^6 . La déformation macroscopique uniaxiale $E_{xx} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \varepsilon_{xx} d\Omega$ évolue de la même manière avec le temps pour les trois pas de temps ce qui semble valider l'approche mise en place.

La modification du coefficient de diffusion est contrainte par la résolution chimique qui ne peut subir un chargement trop important.

Pour conclure, l'étude du vieillissement du matériau nécessite la modification de la cinétique de diffusion afin d'avoir un temps de calcul raisonnable. La cinétique du transport est tout de même limitée par les conditions de choc induit par le différentiel de concentration entre l'environnement et la solution porale. De plus, l'utilisation d'un algorithme itératif avec un couplage faible nécessite un pas de calcul relativement faible.

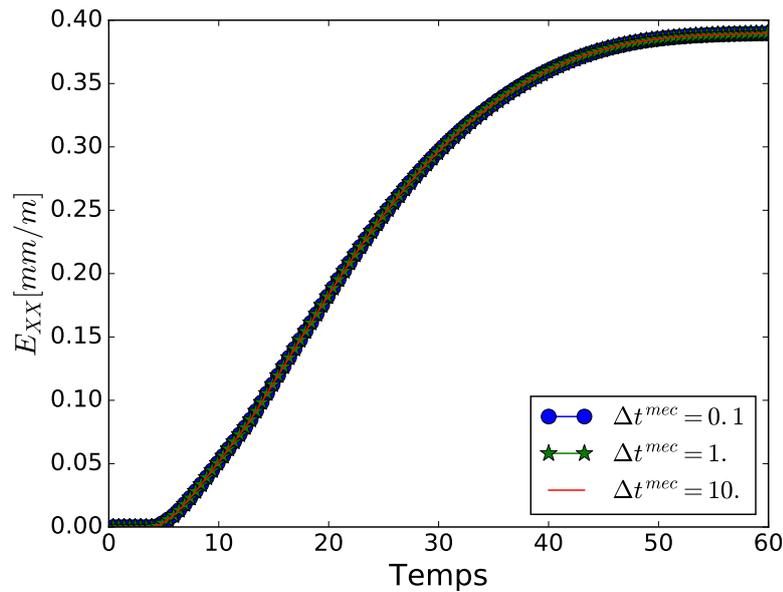


Figure 6.4: Expansion verticale homogénéisée pour différents pas de temps mécaniques.

6.4 Implémentation

Les simulations sont effectuées via la plateforme numérique Xper (eXtended cohesive zone models and PERiodic homogenization) [Perales 08]. Le logiciel est obtenu par le couplage de quatre bibliothèques principales, chacune ayant une résolution mécanique précise [Perales 05] :

- LMGC90² (Logiciel de Mécanique Gérant le Contact) [Dubois 11] est dédié à la résolution locale de la fissuration,
- PELICANS³ (Plate-forme Evolutive de LIbrairies de Composants pour l'Analyse Numérique et Statistique) [Piar 04] est dédié à la résolution des équations aux dérivées partielles. Cette bibliothèque est utilisée pour le traitement des problèmes multi-physiques,
- MatLib [Stainier 03] et Mfront⁴[Helfer 15] sont dédiés à la résolution des comportements volumiques.

Le logiciel Xper est parallélisé par une méthode de décomposition de domaines.

2. url : <https://git-xen.lmgc.univ-montp2.fr/lmgc90>

3. url : <https://gforge.irsn.fr/gf/project/pelicans/>

4. url : <http://tfel.sourceforge.net/svn.html>

6.5 Conclusion

Ce chapitre a synthétisé la résolution du modèle chimio-poro-mécanique fissuré. Le modèle est basé sur un couplage itératif faible où à chaque pas de temps sont résolues :

1. la diffusion des espèces dans un milieu poreux fissuré : le transport au sein de la fissure se base sur les travaux de [Segura 04] où l'équation au sein de la fissure est traitée par un élément sans épaisseur. La simulation du transport donne l'évolution de la concentration de chaque espèce aqueuse,
2. l'évolution de la microstructure : il est déduit l'évolution des différentes concentrations en fonction de la concentration de chacune des espèces et les réactions prises en compte. La résolution du système assure la positivité des concentrations. Pour ce faire, le modèle est écrit à partir de variables logarithmiques des concentrations [Erhel 18] [De Dieuleveult 09]. L'évolution des concentrations solides permet de déterminer l'évolution de la porosité ainsi que la fraction volumique d'ettringite,
3. les déformations poro-mécaniques du milieu : la fraction volumique d'ettringite est un paramètre d'entrée du modèle poro-mécanique fissuré. La pressurisation des pores entraîne la dégradation du matériau. Les fissures peuvent être le siège de gonflements locaux dus à la précipitation d'espèces chimiques. La fissuration et les phénomènes post ruptures sont estimés par une résolution locale via la méthode NSCD [Monerie 01] [Perales 08]. L'ouverture de fissure obtenue impacte le phénomène de diffusion de l'itération suivante.

L'ensemble du modèle est implémenté sur la plateforme Xper traitant de la fissuration multi-physique de milieux hétérogènes [Perales 08].

Chapitre 7

Estimation des paramètres initiaux

Ce chapitre est consacré à l'estimation des paramètres du modèle, notamment celle de la microstructure d'un matériau n'ayant pas subi de cure thermique au jeune âge. Cette estimation est faite par un calcul thermodynamique chimique. En connaissant la microstructure, les coefficients poro-élastiques et diffusifs du matériau poreux sont estimés à l'aide de modèle d'homogénéisation analytique. Par la suite, l'obtention des paramètres liés aux zones cohésives est détaillée. Le chapitre se conclut par une synthèse des paramètres et une réflexion sur les incertitudes associées.

Sommaire

7.1	Introduction	139
7.2	Estimation de la microstructure	140
7.2.1	Pâte de ciment : hydratation	140
7.2.2	Mortier	142
7.2.3	Béton	143
7.3	Estimation des paramètres volumiques	144
7.3.1	Paramètres poro-élastiques	144
7.3.2	Paramètres visco-élastiques	146
7.3.3	Paramètres Diffusifs	147
7.3.4	Paramètres chimiques	149
7.4	Estimation des paramètres surfaciques	149
7.4.1	Modèle de Zones Cohésives	149
7.4.2	Paramètres diffusifs	150
7.5	Paramètres et sources d'incertitudes du modèle	150
7.5.1	Synthèse des paramètres du modèle	151
7.5.2	Point sur les incertitudes associées au modèle	154

7.1 Introduction

Le comportement chimio-mécanique du béton est étudié. Les simulations sont effectuées à l'échelle mésoscopique c'est-à-dire à l'échelle d'une collection de granulats. La matrice est composée de pâte de ciment ou de mortier. Ce chapitre est dédié à l'estimation des paramètres volumiques, principalement ceux de la matrice et des paramètres surfaciques associés aux zones cohésives et aux transports d'espèces dans les fissures. La microstructure du béton est représentée par trois échelles spatiales (cf. Figure 7.1) :

- Niveau I : **Pâte de ciment**. La pâte de ciment est composée d'une matrice visco-élastique de C-S-H , d'inclusions rigides (hydrates) et de pores capillaires. Il est distingué plusieurs hydrates : la portlandite, l'ettringite et la katoïte. Ces différentes phases contrôlent les concentrations de la solution porale (cf. section 1.1),
- Niveau II : **Mortier**. Le mortier est composé de trois phases : la matrice de pâte de ciment, du sable et l'auréole de transition (ITZ). L'ITZ est supposé poro-élastique et le sable constitue une inclusion rigide (cf. section 1.2),
- Niveau III : **Béton**. La matrice du béton est le mortier ou la pâte de ciment et correspond à la phase chimiquement réactive. Les granulats jouant le rôle d'une phase rigide non réactive sauf dans le cas d'une étude de la Réaction Sulfatique Interne dont l'origine serait précisément les granulats (cf. sections 1.2 et 2.1).

Niveau I : Pâte de ciment

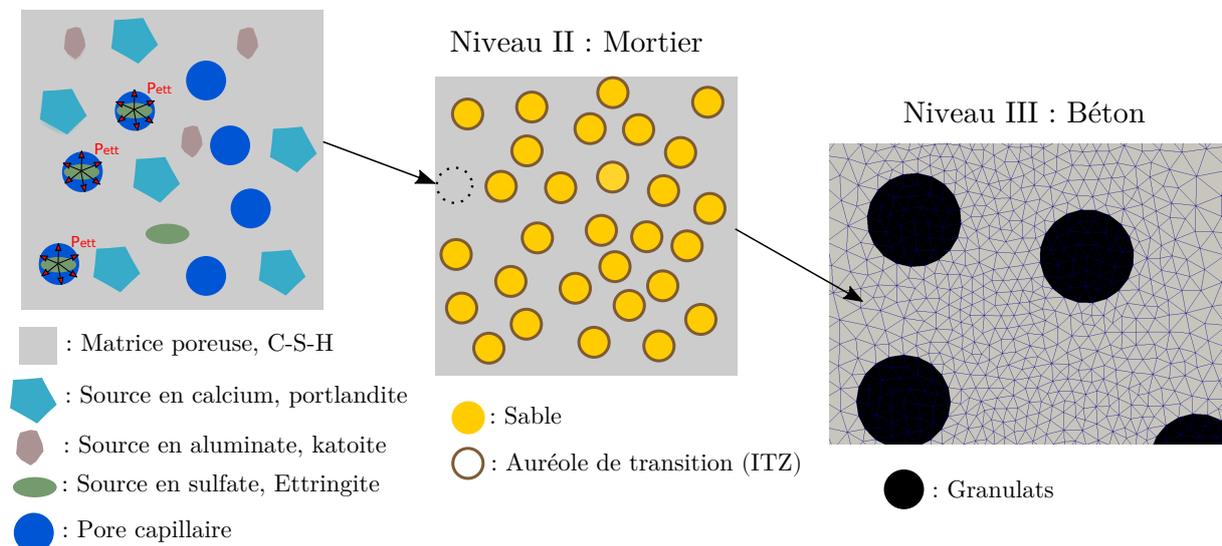


Figure 7.1: Schématisation de la représentation des trois échelles du béton.

L'estimation de la microstructure de la pâte de ciment puis du mortier et les choix associés à la modélisation du béton numérique sont décrits dans la section 7.2. En connaissant la microstructure de la matrice, les paramètres diffusifs et poro-élastiques sont estimés par des méthodes d'homogénéisation analytiques (section 7.3). L'ettringite précipite uniquement à l'échelle de la pâte de ciment et une pression

est obtenue par la variation de sa fraction volumique (section 5.2.2).

Les propriétés du béton estimées ici sont celles pour lesquelles les données de la littérature sont considérées absentes ou insuffisantes. Le modèle a pour but de traduire l'impact de la microstructure sur la cinétique d'expansion. Une estimation exacte n'est donc pas nécessaire. La conclusion de ce chapitre est dédiée à l'étude des incertitudes du modèle.

7.2 Estimation de la microstructure

7.2.1 Pâte de ciment : hydratation

Les modèles d'hydratation décrivent le comportement au jeune âge du matériau cimentaire. La réaction d'hydratation et les déformations associées ont été succinctement décrites dans la section 1.1.1.

Deux types de modèles d'hydratation sont distingués :

- les modèles chimio-mécaniques permettant de modéliser la cinétique de la réaction, la prise de raideur du matériau, la déformation du béton ainsi que la fissuration au jeune âge du béton [Benboudjema 08] [Briffaut 13] [BuffoLacarrière 07],
- les modèles chimiques permettant de décrire la microstructure du béton [Powers 47] [Tennis 94] [Tennis 00] [Thiery 07] [Lalan 16] [Lotenbach 10].

L'objectif est l'évaluation de l'impact de la microstructure sur la cinétique de gonflement du matériau. Les déformations et la fissuration du matériau au jeune âge ne sont donc pas prises en compte précisément. Les fissures initiales constituent un paramètre d'étude statistique (voir [Bichet 17] dans le cas d'une étude thermomécanique).

Le modèle d'hydratation est basé sur les travaux de [Lalan 16] et [Dauzères 10]. Il est évalué, à l'aide d'un calcul thermodynamique chimique, la minéralogie du ciment à l'équilibre. Les travaux de [Lalan 16] ont validé cette méthodologie pour du CEM V. Le modèle est divisé en cinq étapes décrites par la suite.

Estimation de la fraction massique des constituants du clinker

Le modèle est basé, comme la plupart des modèles d'hydratation, sur les constituants majoritaires du clinker : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF (cf. Tableau 1.1) [Powers 47] [Tennis 94] [Tennis 00] [Thiery 07] [BuffoLacarrière 07] [Lalan 16]. La formule de Bogue est utilisée dont les expressions sont données en annexe A.1 [Bogue 52] [Taylor 89] [Stutzman 14].

Estimation de la concentration totale

Connaissant la fraction massique des constituants du clinker, la concentration totale

des espèces primaires aqueuses (cf. section 5.3.2.3) est estimée : Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}/SiO_2$, SO_4^{2-} et $Al^{3+}/AlOH_4^-$. La masse de ciment est fonction du rapport massique eau sur ciment e/c [PInel 02] :

$$\begin{aligned} V_{total} &= V_{eau} + V_{ci} \\ V_{total} &= \frac{m_{ci}}{\rho_{eau}} \frac{e}{c} + \frac{m_{ci}}{\rho_{ci}} \end{aligned} \quad (7.1)$$

où ρ_i , V_i et m_i correspondent respectivement à la masse volumique [$kg.m^{-3}$], le volume [m^3] et la masse [kg] de l'entité i , les indices eau et ci représentent respectivement l'eau et le ciment, et V_{total} est le volume total de l'échantillon.

On a :

$$m_{ci} = \frac{V_{total} \rho_{ci}}{\frac{e}{c} \frac{\rho_{ci}}{\rho_{eau}} + 1} \quad (7.2)$$

La concentration en mol par m^3 du milieu poreux des composants du clinker vaut :

$$C_i = \frac{M_i m_i}{V_{total}} = \frac{M_i f_i^m m_{ci}}{V_{total}} \quad \forall i \in [1, 4] \quad (7.3)$$

où M_i est la masse molaire et f_i^m est la fraction massique de l'entité i . La concentration de chaque espèce primaire est déduite de la formule brute des composants des clinkers et du gypse :

$$\begin{cases} (C_{tot}^{aq})_{Ca^{2+}} = 3C_{C_3S} + 2C_{C_2S} + 3C_{C_3A} + C_{CaSO_4} + 4C_{C_4AF} \\ (C_{tot}^{aq})_{H_2SiO_4^{2-}} = C_{C_3S} + C_{C_2S} \\ (C_{tot}^{aq})_{SO_4^{2-}} = C_{CaSO_4} \\ (C_{tot}^{aq})_{AlOH_4^-} = 2C_{C_3A} + 2C_{C_4AF} \end{cases} \quad (7.4)$$

Résolution chimique

Les constituants du clinker sont supposés dissous lors de l'hydratation. En utilisant le modèle chimique (cf. section 5.3.2.3), le système à l'équilibre thermodynamique est évalué. Les constituants majoritaires de chaque espèce sont considérés :

- le calcium Ca^{2+} : la portlandite et les C-S-H ,
- le silicium Si est représenté par le constituant primaire $H_2SiO_4^{2-}$: C-S-H ,
- les sulfates sont représentés par les monosulfoaluminates ou l'ettringite,
- les aluminates sont représentés par la katoïte ou les monosulfoaluminates.

Une seule famille de C-S-H est considérée (cf. 1.1.2.1). Un système avec des monosulfoaluminates, de l'ettringite et de la katoïte ne peut pas être modélisé. La concentration d'hydroxyde total n'est pas prise en compte et l'électroneutralité du système est imposée.

Estimation de la minéralogie et des concentrations initiales

La concentration des solides obtenue est en mol par m^3 de milieu poreux. Leurs

fractions volumiques φ_i sont obtenues en multipliant les concentrations par le volume molaire ν_i :

$$\varphi_i = \nu_i C_i^{sol} \quad \forall i \in [1, N^{sol}] \quad (7.5)$$

où N^{sol} est le nombre de phases solides.

La porosité de la pâte de ciment, si elle n'a pas été mesurée, est estimée :

$$\phi_{pdc} = \phi_{CSH} \varphi_{CSH} + \phi_{cp} \quad (7.6)$$

où les indices pdc , CSH et cp représentent respectivement la pâte de ciment, les C-S-H et la porosité capillaire, et ϕ_i représente la porosité du milieu d'indice i . La porosité capillaire est estimée en fonction des fractions volumiques de chaque constituant :

$$\phi_{cp} = 1 - \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \quad (7.7)$$

Ce calcul de la porosité ne prend pas en compte le retrait chimique et donc la surestime [Thiery 07]. La porosité de gel, ϕ_{CSH} , est difficilement mesurable, la valeur de 0.28 a été choisie [Tennis 94] [Thiery 07].

Le calcul chimique permet d'estimer l'ensemble des concentrations initiales du système. Ces concentrations sont écrites en mol par m^3 de milieu poreux. Afin de connaître les concentrations de solides en mol par m^3 d'eau, la concentration calculée est divisée par la porosité ϕ (7.6) (milieu saturé) :

$$C_i^{sol} = \frac{n_i}{V_{total}} = \frac{n_i}{V_{eau}} \frac{V_{eau}}{V_{total}} = \phi \frac{n_i}{V_{eau}} \quad \forall i \in [1, N^{sol}] \quad (7.8)$$

7.2.2 Mortier

Comme annoncé, le mortier est modélisé comme un matériau triphasique : pâte de ciment, auréoles de transition (ITZ) et sable (cf. section 1.2). Une séparation d'échelle entre la pâte de ciment et le mortier est considérée. Cette hypothèse est communément admise dans les modèles d'homogénéisation [Hashin 02] [Heukamp 03] [Ulm 04] [Stora 09] [Tognevi 12] [Honorio 16] [Patel 16].

La fraction volumique de sable est déduite du rapport massique sable sur ciment s/c obtenu expérimentalement. La donnée la moins consolidée du problème est l'ITZ. La minéralogie de l'ITZ n'est pas simulée ici par le modèle d'hydratation au vu des incertitudes du matériau. Les propriétés poro-élastiques et diffusives sont évaluées par une relation linéaire entre les propriétés de la pâte de ciment et celles de l'ITZ (cf. section 7.5). La fraction volumique d'ITZ est déduite de la formule de [Garboczi 97a]. Cette fraction dépend d'une fonction de distribution ζ déduite de l'étude de la granulométrie et de l'épaisseur e_{ITZ} de l'ITZ, supposée constante autour des inclusions

sphériques. Cette formule permet de plus de prendre en compte le recouvrement des ITZ visible expérimentalement [Tognevi 12].

$$\varphi_{ITZ} = 1 - \varphi_s - \zeta(e_{ITZ}) \quad (7.9)$$

avec

$$\zeta(e_{ITZ}) = (1 - \varphi_s) \exp(-\pi m (b_1 e_{ITZ} + b_2 e_{ITZ}^2 + b_3 e_{ITZ}^3)) \quad (7.10)$$

où $m \in \mathbb{R}$ est la densité de granulats par unité de volume, $b_1 \in \mathbb{R}$, $b_2 \in \mathbb{R}$ et $b_3 \in \mathbb{R}$ sont des coefficients moyennés sur la distribution de la taille des granulats.

La courbe granulométrique est divisée en N^{dc} zones de fractions volumiques $f_i \in [0, 1]$ ayant un rayon compris entre r_i et r_{i+1} . Les paramètres a , b , c et m sont déduits de l'étude de la courbe granulométrique :

$$\begin{aligned} m &= \sum_{i=1}^{N^{dc}} \frac{9\varphi_s f_i}{4\pi (r_{i+1}^3 - r_i^3)} \ln \left(\frac{r_{i+1}}{r_i} \right) & b_1 &= \frac{4\{r^2\}}{1 - f_s} \\ b_2 &= \frac{4\{r\}}{1 - f_s} + \frac{12B\{r^2\}}{(1 - \varphi_s)^2} & b_3 &= \frac{4}{3(1 - f_s)} + \frac{8B\{r\}}{(1 - \varphi_s)^2} + \frac{16AB^2\{r^2\}}{3(1 - \varphi_s)^3} \\ \{r\} &= \sum_{i=1}^{N^{dc}} \frac{9\varphi_s f_i}{4\pi m (r_{i+1}^3 - r_i^3)} (r_{i+1} - r_i) & \{r^2\} &= \sum_{i=1}^{N^{dc}} \frac{9\varphi_s f_i}{8\pi m (r_{i+1}^3 - r_i^3)} (r_{i+1}^2 - r_i^2) \\ B &= \frac{2\pi m \{r^2\}}{3} \end{aligned} \quad (7.11)$$

où $A \in \{0, 2, 3\}$ est une valeur entière, $\{r\}$ et $\{r^2\}$ représentent respectivement le rayon et la surface moyennes des granulats. Dans ce travail, $A = 0$ [Garboczi 97a] [Tognevi 12] [Honorio 16].

Connaissant la fraction volumique d'ITZ, celle de la pâte de ciment est estimée.

7.2.3 Béton

Le béton est modélisé comme un matériau biphasique composé de granulats et d'une matrice pouvant être du mortier ou de la pâte de ciment. Les principaux modèles basés sur cette représentation sont donnés dans le Tableau 7.1.

De cette étude, il ressort qu'en première approche, les granulats peuvent être modélisés par une forme sphérique [Bichet 17]. [Wang 15] et [Delaume 17] ont montré que plus les inclusions ont une forme anguleuse plus les bétons ont une déformation à rupture faible. Cet effet semble toutefois négligeable comparé à l'impact de la fraction volumique sur le comportement mécanique. Des résultats équivalents ont été observés pour les paramètres diffusifs du béton [Li 17]. Enfin, [Wang 15] et [Gatuingt 15] ont modélisé explicitement les macros pores présents dans le béton et ont montré un impact mécanique non négligeable de ce paramètre dans la réponse non linéaire du

matériau.

Les effets de l'ITZ sont moins clairs. [Keinde 14] a montré que les propriétés de l'ITZ ont peu d'impact sur la réponse du matériau et peuvent être négligées. L'auteur a néanmoins insisté sur le fait que le type de granulats doit être pris en compte dans les paramètres d'interfaces entre la matrice et les granulats. Dans ces travaux, l'impact du type n'est pas pris en compte dû au manque d'information sur les paramètres de zones cohésives.

Le béton numérique est ici modélisé par un bimatériau matrice-inclusions, dont les inclusions sont représentées par des sphères.

Simulation de béton numérique	Simulation de béton numérique avec ITZ	Simulation de béton numérique avec des granulats sphériques
[Idiart 09] [Delaume 17] [Bichet 17] [Dunant 10] [Liaudat 18] [Snozzi 12] [Bogdan 15] [Giorla 15] [Nilenius 14] [Affes 12] [De Sa 07] [Nguyen 10] [Briffaut 13] [Wang 15] [Li 17]	[Keinde 14] [Bogdan 15] [Nilenius 14] [Wang 15]	[Honorio 16] [Keinde 14] [Dunant 10] [Nguyen 10] [Briffaut 13]

Tableau 7.1: Résumé des principaux modèles numériques du béton.

7.3 Estimation des paramètres volumiques

7.3.1 Paramètres poro-élastiques

Les paramètres poro-élastiques sont estimés par des modèles d'homogénéisation analytique dont les détails sont donnés dans l'annexe C.1. La distribution des inclusions est supposée sphérique et le matériau est isotrope. Les schémas d'homogénéisations retenus sont :

1. Niveau I : pâte de ciment. Schéma de Mori-Tanaka [Mori 57] tel que appliqué dans [Heukamp 03] [Ulm 04] [Bary 08a] [Venkovic 13] et [Le 11],
2. Niveau II : mortier. Schéma autocohérent généralisé [Hashin 02] tel que appliqué dans [Bary 06] [Stora 09] et [Tognevi 12].

[Stora 09] [Tognevi 12] et [Charpin 14] ont choisi le schéma IDD pour calculer les propriétés de la pâte de ciment qui est équivalent au schéma Mori Tanaka pour une distribution sphérique.

7.3.1.1 Pâte de ciment

La pâte de ciment est composée de N^{ph} phases dont N^{sol} phases solides, définies par leurs fractions volumiques φ_i , le coefficient de cisaillement g_i et de compressibilité k_i sur le domaine $\Omega_i^s [Pa]$, $1 \leq i \leq N^{ph}$. Les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs s'écrivent :

$$k_{pdc} = \frac{k_{csh} + \frac{4g_{csh}}{3} \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{k_i - k_{csh}}{k_i + 4/3g_{csh}}}{1 - \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{k_i - k_{csh}}{k_i + 4/3g_{csh}}} \quad (7.12)$$

$$g_{pdc} = \frac{g_{csh} + H_{csh} \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{g_i - g_{csh}}{g_i + H_{csh}}}{1 - \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \frac{g_i - g_{csh}}{g_i + H_{csh}}} \quad \text{avec} \quad H_{csh} = \frac{g_{csh} (3/2k_{csh} + 4/3g_{csh})}{k_{csh} + 2g_{csh}} \quad (7.13)$$

où l'indice pdc décrit les paramètres associés à la pâte de ciment et csh ceux associés aux C-S-H.

Dans le cas d'un milieu saturé, les paramètres mécaniques de la phase poreuse vérifient $k_{eau} = 2.3 \text{ GPa}$ et $\mu_{eau} = 0 \text{ GPa}$ [Dormieux 06] [Ulm 04] [Tognevi 12].

Le tenseur de Biot $b_{pdc} \underline{\underline{I}}$ et le module de Biot N_{pdc} dépendent ici uniquement de la partie hydrostatique du tenseur de localisation [Ulm 04] :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_{pdc} \underline{\underline{I}} = \left[\left(1 - \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i A_i^h \right) \right] \underline{\underline{I}} \\ \frac{1}{N_{pdc}} = \sum_{i=1}^{N^{sol}} \frac{\varphi_i (1 - A_i^h)}{k_i} \end{array} \right. \quad (7.14)$$

où A_i^h est la partie hydrostatique du tenseur de localisation de la phase i définie par (cf. l'annexe C.1) :

$$A_i^h = \left(1 + \frac{3k_{csh}}{3k_{csh} + 4g_{csh}} \left(\frac{k_i}{k_{csh}} - 1 \right) \right)^{-1} \left[\sum_i^{N^{ph}} \varphi_i \left(1 + \frac{3k_{csh}}{3k_{csh} + 4g_{csh}} \left(\frac{k_i}{k_{csh}} - 1 \right) \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (7.15)$$

Le tenseur de Biot peut aussi être exprimé en fonction des coefficients de compressibilité des phases [Heukamp 03] :

$$b_{pdc} = 1 - \frac{k_{pdc}}{k_{csh}} - \sum_{i=1}^{N^{sol}-1} \varphi_i A_i^h \left(1 - \frac{k_i}{k_{csh}} \right) \quad (7.16)$$

7.3.1.2 Mortier

Le schéma autocohérent généralisé [Hashin 02] est utilisé afin d'estimer les paramètres poro-élastiques. Les indices itz , m , et s sont respectivement rattachés aux propriétés de l'auréole de transition (ITZ), du mortier et du sable. Le coefficient de compressibilité s'écrit [Hashin 02] [Nguyen 11] [Tognevi 12] :

$$\begin{cases} k_m = k_{pdc} + \frac{\varphi_s + \varphi_{itz}}{\frac{1}{k_* - k_{pdc}} + \frac{3\varphi_{pdc}}{3k_{itz} + 4g_{itz}}} \\ k_* = k_{itz} + \frac{\varphi_s / (\varphi_s + \varphi_{itz})}{1 / (k_s - k_{itz}) + 3\varphi_{itz} / (\varphi_s + \varphi_{itz}) / (3k_{itz} + 4g_{itz})} \end{cases} \quad (7.17)$$

Le coefficient de cisaillement est obtenu comme solution d'une équation du polynôme indiqué dans l'annexe C.1.3 [Hashin 02] [Nguyen 11]. La valeur du coefficient de Biot est définie par [Bary 06] [Nguyen 11] :

$$\begin{cases} b_m = b_{pdc} + \\ \frac{(3k_{pdc} + 4g_{pdc})(1 - \varphi_{pdc}) [(b_{itz} - b_{pdc})(4g_{itz}(1 - \varphi_{pdc}) + 3k_*^1) - \varphi_s(b_{itz} - 1)(3k_{itz} + 4g_{itz})]}{9k_s k_{itz} \varphi_{pdc}(1 - \varphi_{pdc}) + 12g_{itz} k_*^2 \varphi_{pdc} + (4g_{pdc} + 3k_{pdc}(1 - \varphi_{pdc}))(4g_{itz}(1 - \varphi_{pdc}) + 3k_*^1)} \\ k_*^1 = k_{itz} \varphi_s + k_s \varphi_{itz} \quad k_*^2 = k_s \varphi_s + k_{itz} \varphi_{itz} \end{cases} \quad (7.18)$$

Le module de Biot du milieu poreux est donné dans [Nguyen 11] :

$$\begin{cases} \frac{1}{N_m} = \frac{\varphi_s + \varphi_{itz}}{N^*} + \frac{\varphi_{pdc}}{N_{pdc}} + \frac{(b^* - b_{pdc})^2 \varphi_s (\varphi_s + \varphi_{itz})}{3(\varphi_s + \varphi_{itz})(k_{pdc} - k_*) + 3k_* + 4g_{pdc}} \\ \frac{1}{N^*} = \frac{\varphi_s / (\varphi_s + \varphi_{itz})}{N_s} + \frac{1 - \varphi_s / (\varphi_s + \varphi_{itz})}{N_{itz}} \\ + \frac{3(b_{itz} - b_s)^2 (1 - \varphi_s / (\varphi_s + \varphi_{itz})) \varphi_s / (\varphi_s + \varphi_{itz})}{3\varphi_s (k_{itz} - k_s) / (\varphi_s + \varphi_{itz}) + 3k_s + 4g_{itz}} \end{cases} \quad (7.19)$$

L'ITZ est principalement composée de C-S-H et de pores [Honorio 16]. La fraction volumique de portlandite étant assez faible, il est supposé en premier lieu que le coefficient et le module de Biot de l'ITZ peuvent être estimés comme ceux d'un bimatériau [Dormieux 06] :

$$b_{itz} = 1 - \frac{k_{itz}}{k_{csh}} \quad \frac{1}{N_{itz}} = \frac{b_{itz} - \phi_{itz}}{k_{csh}} \quad (7.20)$$

7.3.2 Paramètres visco-élastiques

L'estimation des paramètres visco-élastiques est obtenue à partir des valeurs moyennes de la littérature. Une estimation plus rigoureuse pourrait être obtenue par

homogénéisation analytique [Le 11] [Sanahuja 13] [Honorio 16].

La partie réversible de la visco-élasticité est souvent représentée par un modèle Pointing Thompson ou un modèle Zener de manière équivalente. La Figure 7.2 représente les schémas rhéologiques des deux modèles. Dans le cas isotrope où le

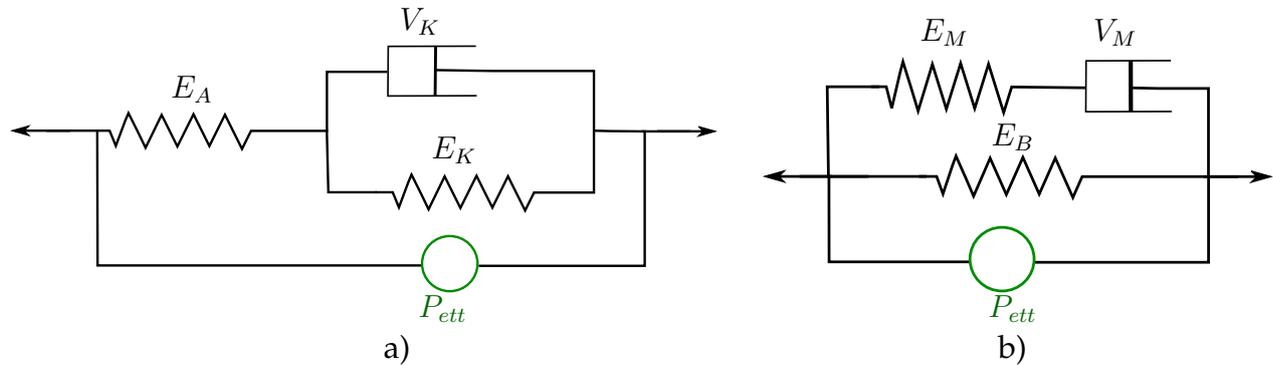


Figure 7.2: Schéma rhéologique décrivant la viscoélasticité de la pâte de ciment : a) modèle Pointing Thompson et b) modèle Zener.

même coefficient de Poisson est considéré, les expressions suivantes des modèles rhéologiques sont obtenues [Lemaitre 09] :

Pointing Thompson :

$$\sigma + \frac{V_K}{E_A + E_K} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{E_A E_K}{E_A + E_K} \varepsilon + \frac{V_K E_A}{E_A + E_K} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (7.21)$$

Zener :

$$\sigma + \frac{V_M}{E_M} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = E_B \varepsilon + \frac{V_M (E_B + E_M)}{E_M} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (7.22)$$

Par homothétie, les relations suivantes sont obtenues :

$$V_M = \frac{V_K E_A^2}{(E_A + E_K)^2} = \frac{y \tau E_A}{(1 + y)^2}; \quad E_B = \frac{E_A E_K}{E_A + E_K} = \frac{E}{1 + y}; \quad E_M = \frac{E_A^2}{E_A + E_K} = \frac{E y}{1 + y} \quad (7.23)$$

Le Tableau 7.2 résume l'ensemble des paramètres de la littérature. En considérant que le temps caractéristique vaut en moyenne 10 et que le rapport entre les modules de Young vaut 4, les valeurs des différents coefficients sont déduites.

Ce modèle rhéologique est implémenté sous sa forme tridimensionnel dans MatLib [Fancello 08] (ici les coefficients de Poisson sont nuls).

7.3.3 Paramètres Diffusifs

7.3.3.1 Hypothèses sur les coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion des espèces dans l'eau varie peu [Bogdan 15] et donc les coefficients de diffusion de chaque espèce sont considérés égaux [De Windt 07]

Matériaux	$1/y = E/E_K$	$\tau = V_K/E_K$ [jours]	Références
Béton (Burger)	1.42 et 4	10	[Morenon 17a]
Pâte de ciment (modèle maxwell)	1	2	[Idiart 12]
Béton (kelvin-voigt généralisé)	[8.9,4.5,2.73]	[0.1,1,10.]	[Briffaut 12]
Pâte de ciment (kelvin-voigt généralisé)	[4, 4.5]	[10, 300]	[Giorla 15]
Pâte de ciment	5		[Le Roy 95]

Tableau 7.2: État de l'art des paramètres visco-élastiques.

[Marty 09] [Dauzères 10] [Rajyaguru 18]. Ainsi, la suite du modèle est écrite de manière générique.

7.3.3.2 Estimation du coefficient de diffusion apparent

Le coefficient de diffusion apparent est estimé par des modèles d'homogénéisation analytique. Les problèmes de localisation et d'homogénéisation sont décrits dans l'annexe section C.2.

7.3.3.3 Schéma d'homogénéisation

L'étude bibliographique a mis en avant que le transport d'espèces dépend de la porosité du milieu (la porosité capillaire, la porosité de gel, et l'ITZ [Bary 06] [Ollivier 08]) et principalement de la porosité connectée. [Dormieux 09] [Bejaoui 07] prennent en compte la porosité connectée ainsi que la fissuration et la tortuosité. Ces paramètres sont difficilement accessibles [Bogdan 15], et les travaux de [Patel 16] comparent plusieurs modèles de calcul de coefficient de diffusion suivant le milieu considéré et ont mis en évidence que dans le cas d'un matériau sain, il y a peu de différences entre des modèles d'homogénéisation de degrés de sophistication différents étant donné que tous doivent être calibrés. Dans la suite, la diffusion est estimée par des modèles analogues à ceux utilisés en mécanique et la tortuosité n'est pas prise en compte. Le milieu est considéré isotrope avec une distribution de phases aléatoire en espace et en orientation.

Niveau I : pâte de ciment

Le schéma d'homogénéisation choisi est le modèle de Mori-Tanaka. À cette échelle, la diffusion effective dépend uniquement de la diffusion des C-S-H et des pores capillaires [Dormieux 06]

$$D_{pdc} = D_{csh} \frac{1 + 2 \sum_i \varphi_i \frac{D_i - D_{csh}}{D_i + 2D_{csh}}}{1 - \sum_i \varphi_i \frac{D_i - D_{csh}}{D_i + 2D_{csh}}} \quad (7.24)$$

Niveau II : mortier

Le modèle de sphère composite appliqué à 3 phases est exprimé par [Bary 06] :

$$D_m = D_{pdc} + (1 - \varphi_{pdc}) \left[[D_{itz} - D_{pdc} + D_1^* (D_2^*)^{-1}]^{-1} + \frac{\varphi_{pdc}}{3D_{pdc}} \right]^{-1} \quad (7.25)$$

$$D_1^* = \frac{\varphi_s}{\varphi_s + \varphi_{itz}} \quad D_2^* = (D_s - D_{itz})^{-1} + (1 - D_1^*) (3D_{itz})^{-1}$$

[Bogdan 15] a mis en avant l'importance de prendre en compte l'effet de l'ITZ. Néanmoins, l'obtention de la percolation de l'ITZ est difficile à prédire, le paramètre étant dépendant de la taille et de la fraction volumique des inclusions et du rapport e/c . Ici le coefficient de diffusion de l'ITZ est choisi arbitrairement égal à quatre fois celui de la pâte de ciment [Kamali-Bernard 09][Bogdan 15]. Le coefficient de diffusion du sable est considéré négligeable.

7.3.4 Paramètres chimiques

La résolution chimique dépend des valeurs des constantes d'équilibres et des coefficients stœchiométriques associés aux différentes équations modélisées. Pour ce faire, des bases de données thermodynamiques sont en accès libre comme la base de données Thermoddem¹ [Blanc 12] ou encore Cemdata² [Lothenbach 19]. Ces bases de données informent aussi des valeurs des composantes primaires à prendre pour les simulations. Pour les coefficients de sorptions attachés au modèle RSIC, les paramètres de [Barbarulo 02] [Haas 15] [Irbe 19] ont été pris en compte. Les valeurs des constantes d'équilibres peuvent parfois varier entre les différentes bases de données pouvant modifier la réponse globale du système.

7.4 Estimation des paramètres surfaciques

L'estimation des paramètres surfaciques est divisée en une partie mécanique et une partie diffusive.

7.4.1 Modèle de Zones Cohésives

La fissuration est modélisée par un Modèle de Zones Cohésives Frottantes (section 5.2.3). Le modèle dépend des énergies de rupture en mode I et II w_I et w_{II} , des contraintes à rupture en mode I et II, σ_I et σ_{II} , et des raideurs initiales normale R_n^0 et tangentes R_{ts}^0 . Les valeurs de contraintes et des énergies peuvent être obtenues par des mesures expérimentales dédiées [Jebli 17] [Malachane 16] [Madani 15].

1. <http://thermoddem.brgm.fr/databases/chess>

2. <https://www.empa.ch/web/s308/thermodynamic-data>

Si la contrainte limite en traction du matériau est connue, notée σ_T , la contrainte à rupture cohésive en mode I peut être approchée par [Bichet 17] :

$$\sigma_I \simeq 15.2\sigma_T \quad (7.26)$$

Les raideurs cohésives des modèles élastiques doivent être adaptées à la taille caractéristique du maillage [Perales 05] [Blal 12] [Blal 13] :

$$R_n^0 \geq \frac{23}{1-\nu} \frac{E}{lc} \quad R_{ts}^0 = 2 \frac{1-2\nu}{1+3\nu} R_n^0 \quad (7.27)$$

où lc est la longueur caractéristique du maillage Éléments Finis.

Les paramètres du modèle de pression surfacique chimique (5.16) dépendent du coefficient de compressibilité du milieu k_{mat} [Pa]. Le coefficient de compressibilité est égal à celui du milieu poreux et a donc été obtenu par homogénéisation analytique. La longueur caractéristique h de la zone cohésive ([m]) est un paramètre traduisant la zone d'étude de la fissure. Il est proposé de prendre comme valeur l'épaisseur moyenne de l'ITZ :

$$h \simeq e_{ITZ} \simeq 20\mu m \quad (7.28)$$

7.4.2 Paramètres diffusifs

Le coefficient de diffusion dans les fissures définie dans l'équation (5.68) [Idiart 11] dépend de la valeur du saut de déplacement de référence $[u_{ref}]$ et du coefficient de diffusion de l'espèce i dans les fissures D_i^0 . Les valeurs données par [Idiart 11] sont retenues ici pour l'ensemble des espèces chimiques :

- $[u_{ref}] = 10^{-4}m$
- $D_i^0 = 10^{-9}m^2.s^{-1}$

Le flux normal dépend d'une longueur caractéristique liée au calcul du gradient local e [m] (5.54). Le modèle de diffusion dans les fissures nécessite un flux normal avec un coefficient de transport supérieur au flux longitudinal [Segura 04]. La valeur de e est égale à celle de la longueur caractéristique de la zone cohésive h :

$$e \simeq h \simeq 20\mu m \quad (7.29)$$

7.5 Paramètres et sources d'incertitudes du modèle

Dans cette section, il est donné l'ensemble des paramètres estimés. Par la suite, les principales limites de ces estimations sont analysées ainsi que les sources d'incertitudes associées.

7.5.1 Synthèse des paramètres du modèle

7.5.1.1 Paramètres volumiques

Niveau I : pâte de ciment

Les paramètres mécaniques et diffusifs associés aux principaux hydrates sont donnés dans le Tableau 7.3. Le coefficient de diffusion des C-S-H a été identifié sur les résultats expérimentaux de [Bary 06]. Les coefficients donnés dans [Haeckerd 05] sont utilisés dans plusieurs travaux dont [Tognevi 12] [Bary 08a].

Nom hydrates	$D_i [m^2.s^{-1}]$	Volume molaire [$m^3.mol^{-1}$] [Planel 02] [Lothenbach 19]	$k [GPa]$ [Haeckerd 05]	$g [GPa]$ [Haeckerd 05]
C-S-H	8×10^{-12}	0.084	14.9	9
Portlandite	0	0.033	40	16
Ettringite	0	0.707	14.9	9
Katoïte	0	0.15	14.9	9
Pore capillaire	2×10^{-9} [Bogdan 15]	0	0	0

Tableau 7.3: Coefficients diffusifs et mécaniques des principales phases solides de la pâte de ciment (7.13) et (7.24).

Le Tableau 7.4 est un tableau d'équilibre ou encore appelé tableau de Morel [Amir 08]. Il permet de spécifier en fonction des espèces primaires les différents produits de réaction et les constantes de dissolution associées. Les résultats ont été obtenus sur deux bases de données différentes à part les paramètres des C-S-H avec un rapport $Ca/Si = 1.65$ qui est donné uniquement par la base de données Thermoddem [Blanc 12]. Les coefficients d'activités des ions sont estimés par le modèle de Davies (5.42) avec : $A = 1.13$ et $b = 0.25$. La porosité des C-S-H est pris à 28% [Tennis 94] [Thiery 07].

Nom hydrates	Ca^{2+}	OH^-	$Al(OH)_4^-$	SO_4^{2-}	H_4SiO_4	Constante de dissolution $\log_{10}(K^{sol})$
C-S-H	1.65	3.3	0	0	1	-17.63
Portlandite	2	1	0	0	0	-5.19
Ettringite	4	6	2	3	0	-44.9
Katoïte	3	4	2	0	0	-20.5

Tableau 7.4: Paramètres chimiques des principaux hydrates à 25°C [Blanc 12] [Lothenbach 19] (5.44) (5.50) et (5.48).

Niveau II : mortier

Le mortier est un matériau triphasique composé de pâte de ciment, de sable et

d'une zone de transition (ITZ). Les paramètres de la pâte de ciment ont été obtenus par homogénéisation. Il est considéré que le coefficient de diffusion dans le sable est négligeable [Nilenius 14] [Patel 16]. Le module d'Young, lorsqu'il n'est pas connu est choisi égal à 62.5 GPa [Heukamp 03].

Le Tableau 7.5 résume les paramètres présents dans la littérature et les paramètres choisis pour l'ITZ. Au vu de la dispersité des résultats de la littérature et des difficultés de représentations de l'ITZ, il a été décidé de ne pas modéliser explicitement la minéralogie de l'ITZ (cf. section 1.2.2). Ainsi, au contraire des travaux [Stora 07] [Tognevi 12] et [Honorio 16], il n'y a pas eu d'étape d'homogénéisation de la zone et il a été choisi de prendre les paramètres moyens élastiques et diffusifs obtenus dans la littérature. Il est à noter que [Garboczi 97a] [Tognevi 12] trouvent des modules d'Young d'ITZ qui varient en fonction de l'épaisseur de l'ITZ.

La masse volumique du mortier est de 2900 kg.m^{-3} [Bichet 17].

Épaisseur de l'ITZ [μm]			Porosité ϕ_{itz}/ϕ_{pdc}		
Littérature		Valeur retenue	Littérature		Valeur retenue
20	[Honorio 16] [Garboczi 97b] [Heukamp 03] [Stora 07]	20	[1.5, 2]	[Keinde 14] [Patel 16]	1.5
50	[Keinde 14]		[1.5, 4]	[Kamali-Bernard 09]	
40	[Nilenius 14]		1.5	[Patel 16]	
32	[Tognevi 12]				
25	[Kamali-Bernard 09] [Hashin 02]				
Coefficient de diffusion D_{itz}/D_{pdc}			Module d'Young E_{itz}/E_{pdc}		
Littérature		Valeur retenue	Littérature		Valeur retenue
4	[Bogdan 15] [Kamali-Bernard 09]	4	0.5	[Hashin 02]	0.5
12.5	[Nilenius 14]		1	[Bichet 17]	
20.7	[Patel 16]		[0.1, 0.9] [0.74, 1]	[Keinde 14] [Kamali-Bernard 09]	
			0.66	[Tognevi 12]	
			0.5	[Garboczi 97b]	
			0.76	[Honorio 15]	
			0.2	[Stora 07]	
			0.4	[Heukamp 03]	

Tableau 7.5: Paramètres diffusifs et élastiques de l'ITZ (7.17) (7.18) (7.20) et (7.25).

Niveau III : béton

À part dans le cas de la Réaction Sulfatique Interne d'origine des granulats, les granulats sont considérés comme non réactifs. Leurs coefficients de diffusion

sont négligés [Nilenius 14] [Bogdan 15]. Les paramètres volumiques sont issus de la synthèse bibliographique de [Bichet 17] :

- masse volumique 2600 kg.m^{-3} ,
- module d'Young 60 GPa ,
- coefficient de Poisson 0.2.

Les paramètres visco-élastiques sont décrits dans la section 7.3.2 et le Tableau 7.2.

7.5.1.2 Paramètres surfaciques

Les paramètres surfaciques mécaniques et diffusifs sont résumés dans le Tableau 7.6. Ces paramètres sont issus de la synthèse bibliographique de [Bichet 17]. Le paramètre de mixité a été utilisé dans [Snozzi 12] [Delaume 17] [Idiart 11] [Idiart 12] [Miura 17] [Liaudat 18]. Comme il a été spécifié dans la section 7.4.1, ces paramètres sont choisis dans le cas où il n'y a pas de mesures expérimentales associées. Pour rappel, les raideurs initiales sont estimées par l'équation (7.27). La contrainte maximum du mortier en mode I, σ_I , est estimée à partir d'une contrainte limite en traction, σ_T , de 3 MPa (7.26). Le Tableau 7.7 résume les paramètres de contraintes et d'énergies utilisées dans différents travaux.

Interface	$\sigma_I \text{ [Pa]}$	$w_I \text{ [J.m}^{-2}\text{]}$	$\sigma_I/\sigma_{II} = w_I/w_{II}$	$e \text{ [\mu m]}$	$D_0^i \text{ [m}^2\text{.s}^{-1}\text{]}$	$[u_{ref}] \text{ [\mu m]}$
matrice-matrice	46×10^6	20	0.1	20	10^{-9}	100
matrice-inclusion	46×10^6	20	0.1	20	10^{-9}	100
inclusion-inclusion	14×10^7	60	0.1	20	10^{-9}	100

Tableau 7.6: Paramètres surfaciques (5.2.3) et (5.68).

Littératures	$\sigma_T \text{ ITZ [MPa]}$	$\sigma_T \text{ mortier [MPa]}$	$w_I \text{ ITZ [J.m}^{-2}\text{]}$	$w_I \text{ mortier [J.m}^{-2}\text{]}$
[Idiart 12]	1.5	7	10	100
[Idiart 11]	2	4	40	80
[Snozzi 12]	2.7	4.7	30	50
[Briffaut 13]	-	2.1	-	40
[Giorla 15]	-	1.5	-	-
[Eddy 17]	3.121	1.79	-	-
[Nilenius 15]	3.5	3.5	-	-

Tableau 7.7: Valeurs des contraintes en traction et des énergies à rupture utilisées dans la littérature.

7.5.1.3 Paramètres de simulation

Les simulations sont effectuées sur un maillage de type Delaunay [Perales 05] [Blal 13]. Le traitement numérique du problème de la fissuration impose un pas de

temps de calcul faible. Il est pris entre $10^{-7}s$ et $10^{-6}s$. Les pas de temps chimique et mécanique ne sont pas évidents à estimer au vu des nombreuses non-linéarités du modèle (cf. section 6.3.2). Les simulations sont effectuées avec une intégration spatiale semi-implicite c'est-à-dire avec $\theta = 0.5$ pour la résolution poro-mécanique et le transport réactif.

7.5.2 Point sur les incertitudes associées au modèle

Des travaux comme ceux de [Stutzman 14] sur la formule de Bogue (cf. annexe A.1) et [Venkovic 13] sur le modèle d'hydratation et sur les coefficients mécaniques des hydrates, la porosité des C-S-H et la distribution des phases, ont mis en avant des incertitudes non négligeables pouvant affecter les propriétés volumiques estimées. Dans la section 8.1.1.2, une étude est dédiée à l'impact des incertitudes sur l'estimation des propriétés de la pâte de ciment et de l'ITZ.

Les paramètres chimiques étant obtenus par différentes bases de données recoupant des coefficients similaires, les incertitudes sont faibles. La principale source d'erreur peut être due au choix de modélisation comme le type de C-S-H. Dans le cas de réaction peu étudiée, comme l'adsorption des sulfates, des incertitudes sur les coefficients sont présentes (cf. section 9.2.2.3).

Les paramètres surfaciques sont relativement standard. **La principale source d'incertitude du modèle complet est due au choix des paramètres associés à la fraction volumique seuil e (modèle surfacique (5.16)) et à φ_{ett}^0 (modèle volumique (5.6)).** Ces paramètres influencent à la fois les cinétiques d'expansion et de dégradation ainsi que les valeurs des contraintes maximums du matériau homogénéisé. Les applications sur les Réactions Sulfatiques mettent en évidence les limites du modèle (section 9.1.5).

Partie III

Applications

Chapitre 8

Applications modulaires

Ce chapitre traite d'un milieu poreux dans le cas où la mécanique et le transport réactif ne sont pas couplés. L'objectif est de valider les développements effectués pour chaque physique. Dans un premier temps, les résultats obtenus avec le modèle d'homogénéisation et d'hydratation et une étude stochastique sur la stabilité du modèle poro-élastique-diffusif aux paramètres d'entrée incertains tels que les propriétés de l'ITZ sont présentés. La deuxième partie traite d'études mécaniques dans le cadre d'un milieu poreux fissuré. En particulier, l'impact du modèle de mixité d'ouverture de fissure sur le faciès de rupture est étudié. Enfin, une étude de transport réactif dans un milieu poreux fissuré est présentée pour étudier l'impact de la fissuration sur le transport des espèces et la validation de l'implémentation du code de transport réactif.

Sommaire

8.1	Estimation des propriétés volumiques	159
8.1.1	Homogénéisation analytique	159
8.1.2	Estimation de la microstructure	167
8.1.3	Conclusion sur les propriétés volumiques	169
8.2	Poro-mécanique discontinue	169
8.2.1	Modèles de comportement	169
8.2.2	Rapport de mixité	171
8.2.3	Étude de l'effet de confinement	174
8.2.4	Conclusion	175
8.3	Transport réactif	176
8.3.1	Validation du modèle de transport réactif	177
8.3.2	Transport en milieu fissuré	180
8.3.3	Transport réactif dans un milieu poreux fissuré	183
8.3.4	Conclusion	185
8.4	Conclusion	186

8.1 Estimation des propriétés volumiques

Cette partie traite de l'obtention de la microstructure par le modèle d'hydratation et de l'estimation des propriétés poro-élastiques et diffusives par homogénéisation analytique. En premier lieu, le modèle d'homogénéisation est comparé avec un modèle de la littérature. En un second temps, l'impact des incertitudes associées aux paramètres des C-S-H et de l'ITZ sur l'estimation des propriétés du mortier est étudié. Puis le modèle complet d'hydratation (chimie et homogénéisation) est étudié.

8.1.1 Homogénéisation analytique

8.1.1.1 Validation

Le modèle d'homogénéisation simple (sections 7.3.1 et 7.3.3) est comparé à un modèle plus complet [Stora 09] lui même déjà validé par comparaison à différents mortiers et pâtes de ciment de la littérature. Dans [Stora 09], les auteurs ont indiqué les propriétés matériaux ainsi que les fractions volumiques des différents hydrates, de sable et d'ITZ. Les sources d'incertitudes principales sont issues des propriétés élastiques des C-S-H et de l'ITZ et donnent lieu à des plages de valeurs (Tableau 8.1). Le modèle proposé prédit un module d'Young de la pâte de ciment plus faible que celui de référence. Les valeurs du mortier sont relativement proches des valeurs expérimentales et obtenues par le modèle de référence.

L'estimation des propriétés élastiques de la pâte de ciment CEM I a été comparée aux résultats expérimentaux de [Haeckerd 05] (cf. Figure 8.1). La composition de la pâte de ciment est issue de [Tognevi 12] et les propriétés élastiques ont été estimées pour une valeur moyenne du module d'Young des C-S-H. Les résultats sont proches des résultats expérimentaux et la dépendance au rapport e/c est bien prise en compte.

Matériaux évalués	Modèle analytique	Modèle de [Stora 09]	Mesures expérimentales
Pâte de ciment CEM I 42.5 [Le Bellego 01]	$E = [23.13, 24.47] GPa$ $D = [5.2, 6.2] \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$	$E = 25.65 GPa$ $D = 3.2 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$	
Mortier $e/c=0.4$ [Le Bellego 01]	$E = [34, 44] GPa$ $D = [3.68, 4.15] \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$	$E = 38.5 GPa$ $D = 1.8 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$	$E = 38.2 GPa$ $D = 1.7 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$
Pâte de ciment CEM I 52.5 [Gallé 04]	$E = [19.97, 21.3] GPa$	$E = 23.7 GPa$	$E = 23 GPa$

Tableau 8.1: Comparaison du modèle d'homogénéisation et du modèle de [Stora 09] et des mesures expérimentales [Le Bellego 01] [Gallé 04].

Les coefficients de diffusion obtenus sont supérieurs aux valeurs estimées dans [Stora 09] et mesurées expérimentalement (Tableau 8.1). L'incertitude repose principalement sur le coefficient de diffusion effectif des C-S-H. Ce coefficient est

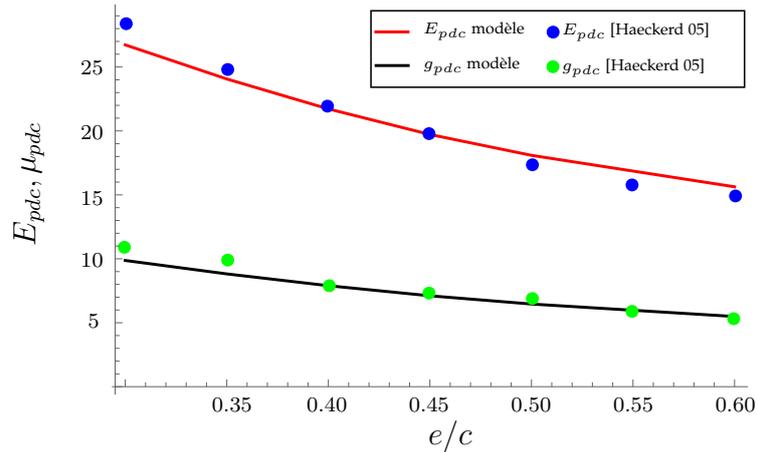


Figure 8.1: Comparaison de l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment pour différents rapports eau sur ciment e/c . Comparaison avec les mesures expérimentales de [Haeckerd 05].

estimé par analyse inverse à partir des données de [Béjaoui 06b]. Ces derniers ont indiqué la composition de la pâte de ciment estimée par leur modèle d'hydratation [Tennis 00]. En prenant un coefficient de diffusion au sein de la porosité de $2 \times 10^{-9} m^2.s^{-1}$, il a été estimé le coefficient de diffusion effectif des C-S-H : $8 \pm 1 \times 10^{-12} m^2.s^{-1}$ (Figure 8.2 a). Il est observé sur la Figure 8.2 a) que le modèle donne la tendance d'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction du rapport e/c sauf pour de faibles valeurs de e/c . Le modèle de [Bary 06] utilisé dans [Stora 09] permet d'estimer avec une meilleure précision l'évolution du coefficient de diffusion par l'intermédiaire de la modélisation des deux familles de C-S-H et de leurs coefficients associés. La Figure 8.2 b) compare les résultats obtenus par le modèle de Mori Tanaka

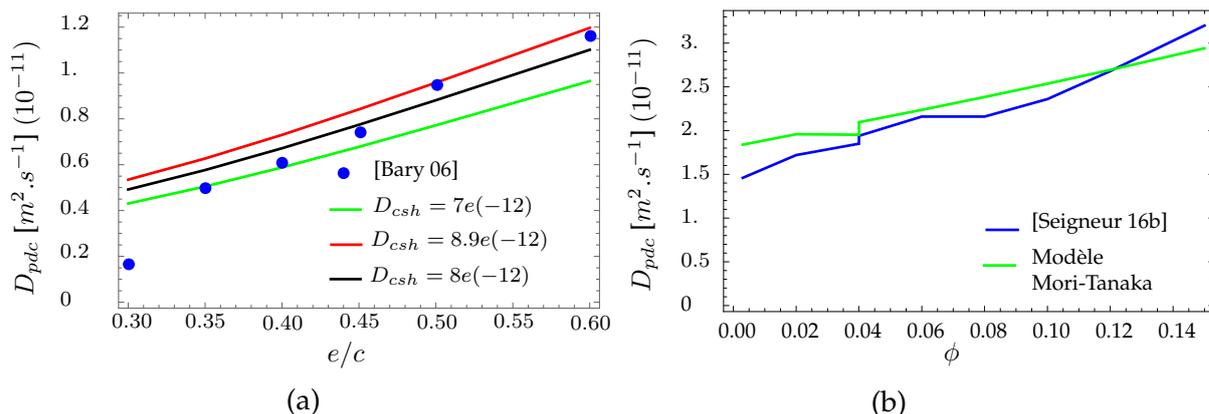


Figure 8.2: Estimation de l'évolution du coefficient de diffusion effectif d'une pâte de ciment a) estimation des coefficients de diffusion des C-S-H en fonction de la diffusion effective de la pâte de ciment [Bary 06] et b) comparaison des simulations effectuées par [Seigneur 16b] et le schéma de Mori Tanaka.

et les simulations effectuées dans [Seigneur 16a]. Notons que les résultats obtenus sont proches. Le coefficient de diffusion des C-S-H obtenu par analyse inverse par [Seigneur 16b] [Seigneur 16a] ($2.5 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$) est bien plus élevé que celui utilisé

dans [Bary 06] ($3.4 \times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ pour les C-S-H *LD* et $8.3 \times 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ pour les C-S-H *HD*).

Pour conclure, **le modèle d'homogénéisation fournit des résultats proches de la littérature et prend bien en compte l'évolution des paramètres effectifs en fonction du rapport eau sur ciment.** Le module d'Young estimé est en moyenne inférieur à celui obtenu expérimentalement et le coefficient de diffusion effectif est sur-estimé.

8.1.1.2 Étude stochastique

L'impact des incertitudes associées aux propriétés des phases sur les propriétés poro-mécaniques et diffusives homogénéisées de la pâte de ciment et du mortier est étudié. Une attention particulière est portée sur les propriétés de l'auréole de transition. L'étude stochastique a été effectuée à l'aide d'une méthode Monte-Carlo sur 3000 tirages pour chaque paramètre.

Estimation des paramètres d'entrée

[Venkovic 13] ont mis en avant que les propriétés mécaniques des C-S-H et de la portlandite sont les paramètres ayant la plus grande influence sur l'estimation des propriétés d'une pâte de ciment durcie. Ces deux paramètres sont évalués. L'écart type et la moyenne pris pour la portlandite sont issus de [Constantinides 02] et utilisés dans [Venkovic 13]. Le module d'Young des phases C-S-H sont donnés dans [Constantinides 02] et ont un écart type de 2 GPa . Le module de Young moyen des C-S-H est estimé à partir de deux compositions de C-S-H pour des rapports e/c de 0.3 et 0.5. La fraction volumique de chaque C-S-H est obtenue à partir des données de [Bary 06] estimées par le modèle d'hydratation de [Tennis 00]. Par la suite, le schéma de Mori Tanaka est utilisé afin d'obtenir les propriétés effectives des C-S-H.

L'ensemble des paramètres est synthétisé dans le Tableau 8.2. Les coefficients de Poisson des C-S-H et de la portlandite sont 0.24 et 0.324. Les estimations sont effectuées pour une fraction volumique de sable de 0.54, les propriétés du sable sont indiquées dans la section 7.5.1.1. La pâte de ciment est un CEM I issu de [Bary 06].

Les propriétés de l'ITZ sont estimées à partir de la synthèse bibliographique présentée dans le Tableau 7.5. L'épaisseur de l'ITZ n'a pas été évaluée, mais une incertitude sur la fraction volumique de l'auréole de transition est prise en compte. En effet, dans les travaux de [Honorio 16], il est observé que pour une granulométrie donnée la fraction volumique d'ITZ estimée par la formule de [Garboczi 97a] évolue fortement avec l'épaisseur.

Dans certains cas, les propriétés poro-élastiques de l'ITZ peuvent engendrer des résultats non physiques, comme un module de Biot négatif. En effet, l'expression du module de Biot reposant sur trois variables aléatoires, le dénominateur peut devenir

négatif :

$$N_{itz} = \frac{k_{itz}}{b_{itz} - \phi_{itz}} = \frac{k_{itz}}{1 - \frac{k_{itz}}{k_{csh}} - \phi_{itz}} \quad (8.1)$$

Ces valeurs ne sont pas prises en compte dans l'étude. De plus, afin d'estimer la moyenne et l'écart type associés à chaque étude, les valeurs s'écartant de trois fois la valeur de l'écart type sont filtrées.

Enfin, dans le cas de l'étude de la variabilité associée à un seul paramètre, les autres paramètres sont égaux à leurs valeurs moyennes.

Nom du paramètre d'étude	Notation	Moyenne	Écart types
Module de Young de la portlandite	E_{ch} [GPa]	38	5
Module de Young des C-S-H	E_{csh} [GPa]	23.8	2
Coefficients de diffusion des C-S-H	D_{csh} [$m^2 \cdot s^{-1}$]	8×10^{-12}	10^{-12}
Rapport des modules de Young ITZ pâte de ciment	E_{itz}/E_{pdc}	0.53	0.175
Rapport des modules coefficients de diffusions ITZ pâte de ciment	D_{itz}/D_{pdc}	10.3	6.93
Rapport des porosités ITZ pâte de ciment	ϕ_{itz}/ϕ_{pdc}	1.75	0.25
Fraction volumique d'ITZ	φ_{itz}	0.1	0.1

Tableau 8.2: Paramètres d'entrés de l'étude stochastique.

Choix de la loi de distribution

La loi log normale est utilisée afin d'assurer la positivité des paramètres :

$$p(x) = \frac{1}{xV\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\left(\frac{\ln(x) - \bar{e}}{V\sqrt{2}}\right)^2\right) \quad (8.2)$$

où \bar{e} et V sont la valeur moyenne et l'écart type de la loi normale (Tableau 7.5). La moyenne et l'écart type de la loi log normale sont respectivement $\exp(\bar{e} + V^2/2)$ et $\sqrt{(\exp(V^2 - 1)\exp(2\bar{e} + V^2))}$.

Étude des résultats

L'impact des différentes incertitudes est résumé dans le Tableau 8.3 pour les paramètres élastiques et le Tableau 8.5 pour les paramètres diffusifs. La densité de probabilité est tracée en fonction des valeurs du paramètre étudié. Pour chaque histogramme, la moyenne et le coefficient de variation, notés \bar{e} et cV , sont indiqués pour une densité suivant une loi normale. Les indices m et pdc désignent le mortier et la pâte de ciment. Le coefficient de variation permet de décrire, par l'intermédiaire d'une grandeur adimensionnée, la propagation d'incertitude associée à chaque paramètre effectif du matériau :

$$cV = \frac{V}{\bar{e}} \quad (8.3)$$

où V est l'écart type de la variable étudiée.

Les propriétés élastiques de la pâte de ciment sont principalement dépendantes de la valeur du module d'Young des C-S-H . La valeur de la portlandite a un faible impact sur les propriétés homogénéisées. **Les propriétés élastiques des hydrates ne sont donc pas une grande source d'incertitude sur l'estimation des propriétés de la pâte de ciment.**

Les propriétés du mortier sont fortement dépendantes des propriétés de l'ITZ. **Le rapport de module d'Young, E_{itz}/E_{pdc} , est le paramètre avec le plus fort impact sur l'incertitude associée aux propriétés poro-élastiques du mortier.** La fraction volumique de l'ITZ a un rôle dominant sur la forme de la distribution des densités de probabilités. Son impact est tout de même plus faible que le rapport des modules d'Young, sur le coefficient de variation estimé par l'intermédiaire d'une distribution normale. La forme de la distribution finale peut jouer un rôle non négligeable dans la sous-évaluation de l'impact de la fraction volumique sur le coefficient de variation estimé.

Le module de Biot est la propriété du mortier avec le coefficient de variation le plus important. Il semble difficile de pouvoir estimer de manière précise ce paramètre étant donné qu'il dépend de trois variables aléatoires. L'impact de la porosité de l'ITZ est donné dans le Tableau 8.6. Ce paramètre a un effet plus faible que la fraction volumique et le module d'Young de l'ITZ sur le coefficient de variation. Le coefficient de Biot et le coefficient de Poisson du mortier ont des coefficients de variation assez élevés. Le coefficient de Biot du mortier dépend en effet de la fraction volumique d'ITZ ainsi que des coefficients de compressibilités de l'ITZ et des C-S-H . Ainsi, comme le module de Biot, il est dans notre étude fortement dépendant de plusieurs variables aléatoires, mais notons que le coefficient de compressibilité de la matrice a un faible impact sur le coefficient de Biot homogénéisé. Le module de Young a un coefficient de dispersion relativement stable. **Ainsi, il semble que le module d'Young peut être estimé avec une erreur convenable.**

Les coefficients de diffusion de la pâte de ciment et du mortier sont dépendants du coefficient de diffusion des C-S-H . Ce paramètre doit être identifié pour chaque modèle empirique et d'homogénéisation analytique [Patel 16]. L'impact des propriétés de l'ITZ est similaire à ceux observés pour les propriétés poro-élastiques. Le coefficient de diffusion dépend principalement du coefficient de diffusion de l'ITZ (d'après les coefficients de variation) mais la forme de la distribution prenant l'ensemble des incertitudes est fortement dépendante des incertitudes associées à la fraction volumique.

Pour conclure, le modèle d'homogénéisation est principalement dépendant de la fraction volumique d'ITZ. Une estimation plus précise de la porosité de l'ITZ permettrait de diminuer les incertitudes associées au coefficient de diffusion et au module d'Young de l'interphase. Pour une fraction volumique de sable plus élevée, l'impact de l'ITZ diminue dans l'estimation des paramètres homogénéisés du mortier.

Étude des hypothèses de modélisation

L'impact de l'hypothèse associée à l'estimation du coefficient et du module de Biot de l'ITZ est évalué. Le coefficient et le module de Biot sont estimés à l'aide de la formule d'un bimatériau :

$$b_{itz} = 1 - \frac{k_{itz}}{k_{csh}} \frac{1}{N_{itz}} = \frac{b_{itz} - \phi_{itz}}{k_{csh}} \quad (8.4)$$

Dans cette formule, il n'est pas considéré la portlandite qui semble être la deuxième phase la plus présente dans l'auréole de transition [Honorio 16] [Jebli 17] (cf. section 1.2.2). L'impact de la portlandite dans l'estimation des paramètres de Biot est étudié :

$$b_{itz} = 1 - \frac{k_{itz}}{k_{csh}} - \varphi_{ch} A_{ch}^h \left(1 - \frac{k_{ch}}{k_{csh}} \right) \quad (8.5)$$

$$N_{itz} = \left(\frac{1 - \phi_{itz} - \varphi_{ch}}{k_{csh}} - \frac{1}{k_{csh}} \left(\frac{k_{itz}}{k_{csh}} - \frac{k_{ch}}{k_{csh}} \varphi_{ch} A_{ch}^h \right) + \frac{\varphi_{ch} A_{ch}^h}{k_{ch}} \right)^{-1}$$

Le scalaire de localisation hydrostatique de la portlandite A_{ch}^h est de 0.7 (valeur pour la portlandite dans le ciment étudié) et la fraction volumique φ_{ch} de 0.1. Notons que $\varphi_{ch} A_{ch}^h$, donne une valeur similaire au tenseur de localisation et à la fraction volumique estimée à partir de la microstructure de l'ITZ utilisée dans [Honorio 16].

Les modules et les coefficients de Biot dans le cas où la portlandite est modélisée sont indiqués dans le Tableau 8.4. Lorsque l'ensemble des incertitudes sont prises en compte, les modules de Biot du mortier sont relativement similaires. Afin de pouvoir comparer les incertitudes obtenues par ces deux coefficients, il est proposé d'étudier leur impact dans le modèle de comportement, c'est-à-dire en étudiant la multiplication de ces deux paramètres : $b_m N_m$. Dans ce cas, la différence entre les deux modèles est en moyenne de l'ordre de $2GPa$.

Ainsi, l'hypothèse utilisée pour estimer les propriétés poro-élastiques de l'ITZ semble raisonnable compte tenu des incertitudes du modèle.

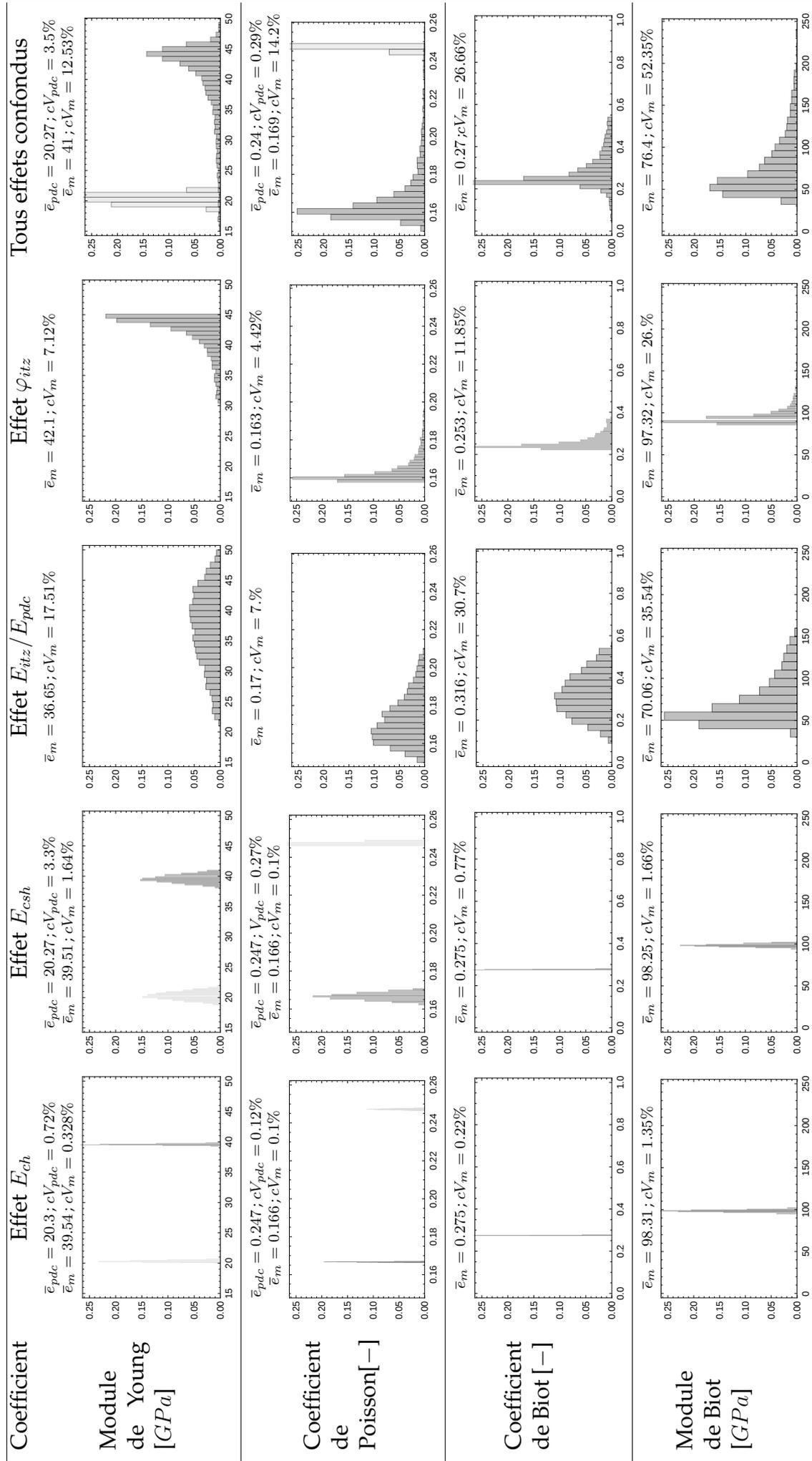


Tableau 8.3: Sensibilité du modèle poro-mécanique — sans la prise en compte de la Portlandite dans l'ITZ — aux principaux paramètres physiques : histogrammes des propriétés effectives de la pâte de ciment ; en gris clair, les propriétés effectives du mortier.

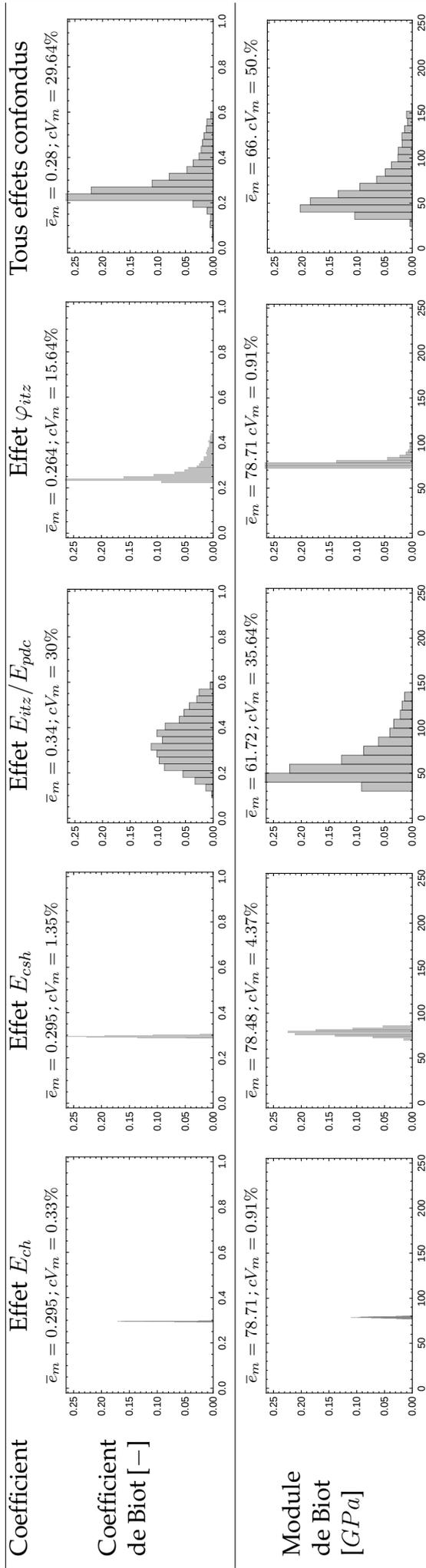


Tableau 8.4: Sensibilité du modèle poro-mécanique — avec la prise en compte de Portlandite dans l'ITZ — aux principaux paramètres physiques : histogrammes des propriétés effectives de la pâte de ciment ; en gris foncé, les propriétés effectives du mortier.

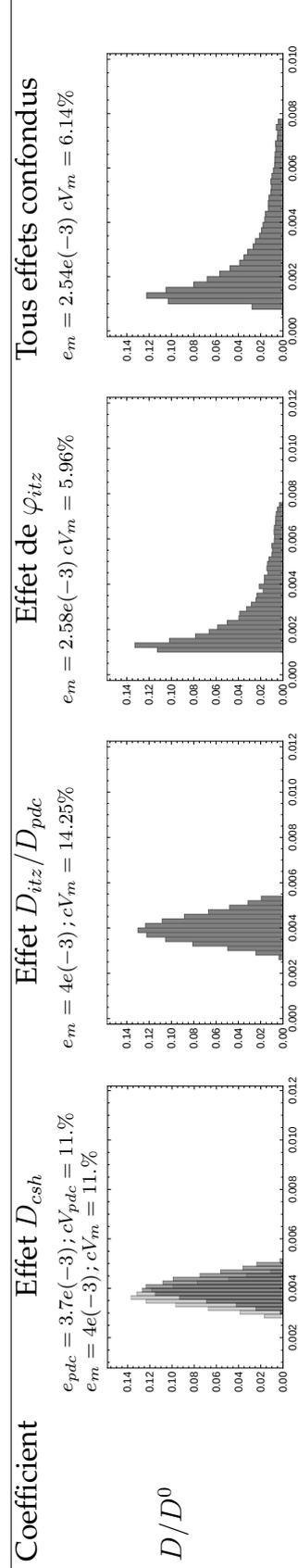


Tableau 8.5: Sensibilité du modèle poro-diffusif aux principaux paramètres physiques : histogrammes de la diffusion effective normée par la diffusion des pores. En gris clair, propriétés effectives de la pâte de ciment ; en gris foncé, propriétés effectives du mortier.

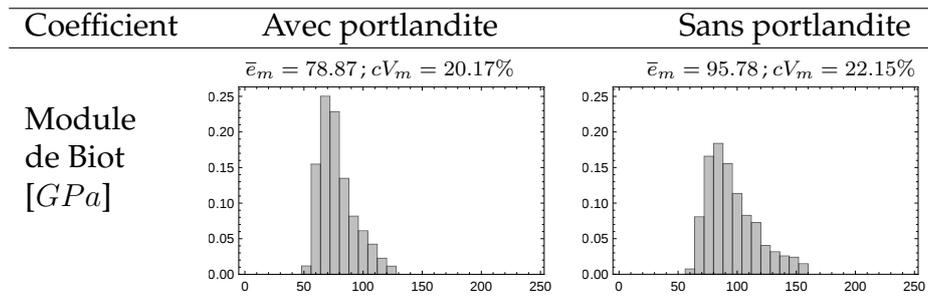


Tableau 8.6: Sensibilité du module de Biot du mortier à la porosité de l'ITZ.

8.1.2 Estimation de la microstructure

Les modèles d'hydratation et d'homogénéisation sont comparés ici à des résultats expérimentaux présents dans la littérature.

Le modèle d'hydratation est basé sur une résolution thermodynamique statique et estime une microstructure dont les concentrations sont à l'équilibre. Ainsi, il ne peut y avoir deux familles de C-S-H avec deux rapports Ca/Si . De la même manière, la microstructure ne peut estimer qu'une seule phase sulfatée : les monosulfoaluminates ou l'ettringite. Cependant, la microstructure de la pâte de ciment peut comporter plusieurs phases sulfatées ainsi que différentes familles de C-S-H. Les monosulfoaluminate ayant des propriétés élastiques plus grandes que celles de l'ettringite, le choix de la modélisation chimique peut influencer sur l'estimation du module d'Young homogénéisé. Cette étude s'intéresse donc à l'impact des choix de modélisation chimique sur l'estimation du module d'Young de la pâte de ciment.

Le modèle d'hydratation estime les phases suivantes : C-S-H avec un rapport calcium sur silicium de 1.65, de l'ettringite, de la portlandite et de la katoïte. Il est important de souligner que ce modèle d'hydratation est issu des travaux de [Dauzères 10] [Lalan 16]. [Lalan 16] a validé expérimentalement les concentrations de la solution porale sur un CEM V.

L'impact des hypothèses de modélisations chimiques sur le module d'Young homogénéisé et la comparaison de cette valeur avec les résultats expérimentaux sont étudiés par les quatre cas d'études suivants :

1. C-S-H avec un rapport $Ca/Si = 1.65$ dont la phase sulfatée est l'ettringite,
2. C-S-H avec un rapport $Ca/Si = 1.5$ dont la phase sulfatée est l'ettringite,
3. C-S-H avec un rapport $Ca/Si = 1.65$ dont la phase sulfatée est le monosulfoaluminate,
4. C-S-H avec un rapport $Ca/Si = 1.5$ dont la phase sulfatée est le monosulfoaluminate.

Les C-S-H ($Ca/Si = 1.5$) sont modélisés par les modèles d'hydratation de [Tennis 00] [Thiery 07]. Les travaux de [Dauzères 10] [Planel 02] ont quant à eux considéré des C-S-H avec $Ca/Si = 1.65$.

Comme pour le module d'Young, une incertitude sur le volume molaire des C-S-H est présente : $\nu_{CSH}(Ca/Si = 1.65) = 0.078 \text{ L.mol}^{-1}$ [Lotenbach 10] [Dauzères 10], $\nu_{CSH}(Ca/Si = 1.65) = 0.084 \text{ L.mol}^{-1}$ [Planel 02], $\nu_{CSH}(Ca/Si = 1.5) = 0.065 \text{ L.mol}^{-1}$ [Thiery 07]. La valeur du module d'Young de la pâte de ciment est étudiée pour deux valeurs de volume molaire 0.078 L.mol^{-1} et 0.084 L.mol^{-1} . La porosité des C-S-H est de 0.28 [Tennis 94] [Thiery 07]. L'étude est basée sur les mesures effectuées dans [Constantinides 02]. La composition du clinker, le module d'Young et la porosité sont donnés dans le Tableau 8.7. Le module d'Young indiqué est le module d'Young déduit d'un essai de compression uni axial. Notons que [Constantinides 02] [Stora 09] ont comparé leurs modèles d'homogénéisations analytiques avec le module d'Young obtenu par des mesures par ultrasons.

Composition du clinker							
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	Fe_2O_3	K_2O
62.3	20.8	4.4	3.8	2.9	0.39	2.4	1.28
Propriétés mécaniques							
$E_{pdc} [GPa]$				$\phi_{pdc} [-]$			
18.6 ± 0.6				0.397 ± 0.011			

Tableau 8.7: Composition du clinker et propriétés mécaniques de la pâte de ciment [Constantinides 02].

Les résultats du modèle sont donnés dans le Tableau 8.8. Le type de C-S-H choisi dans le modèle n'impacte pas sa fraction volumique, mais la quantité de portlandite présente dans le matériau. La portlandite ayant un module d'Young plus important que celui de la matrice, sa quantité au sein du milieu poreux influe sur le module d'Young estimé. De la même manière, le module d'Young des monosulfoaluminates étant supérieur à celui de l'ettringite, le choix de modélisation influe de manière non négligeable sur le module de Young estimé. Enfin, le volume molaire des C-S-H impacte en moyenne de 1GPa le module d'Young effectif. Il semble toutefois que les estimations pour une pâte de ciment ayant des C-S-H ($Ca/Si = 1.5$) et des monosulfoaluminates (cas 4) ont des résultats plus proches des données de la littérature. Ces caractéristiques de modélisation chimique sont celles utilisées dans les modèles de [Tennis 00] [Thiery 07].

Cas d'étude	C-S-H	Portlandite	AFm	Ettringite	Katoite	Calcite	$E_{pdc} \pm 0.67$ [MPa]	Porosité
1	[0.33, 0.357]	0.16	0.	0.1	0.058	0.026	[13.79, 14.58]	[0.39, 0.41]
2	[0.33, 0.357]	0.18	0.	0.1	0.058	0.026	[14.8, 15.68]	[0.37, 0.39]
3	[0.33, 0.357]	0.15	0.139	0.	0.013	0.026	[14.9, 15.75]	[0.41, 0.43]
4	[0.33, 0.357]	0.17	0.139	0.	0.013	0.026	[15.7, 16.5]	[0.4, 0.41]

Tableau 8.8: Estimation de la microstructure et du module d'Young.

Le cas où le rapport Ca/Si est de 1.5 et la phase sulfatée est le monosulfoaluminate est équivalent aux choix de modélisation chimique utilisé dans [Thiery 07]. Les concentrations obtenues par les deux modèles sont très proches.

L'estimation effectuée par le modèle d'hydratation est dépendant des phases sulfatées et du rapport calcium sur silicium des C-S-H . Une estimation en considérant des monosulfoaluminates et des C-S-H ($Ca/Si = 1.5$) ont des résultats proches des mesures expérimentales.

8.1.3 Conclusion sur les propriétés volumiques

Le modèle permet d'estimer les ordres de grandeur et les tendances obtenues expérimentalement dans la littérature. Néanmoins, le modèle souffre, comme d'autres modèles d'homogénéisation et d'hydratation [Patel 16] [Venkovic 13], d'une forte dépendance aux incertitudes associées aux propriétés de diffusion et mécaniques de la matrice des C-S-H et de l'ITZ.

Ainsi, en l'absence de données très consolidées sur l'ITZ le modèle ne permet pas d'estimer avec précision les caractéristiques du béton. Il peut cependant donner les tendances liées aux caractéristiques matériaux, informations indispensables pour les études associées aux attaques sulfatiques. De plus, les incertitudes associées au C-S-H et à la portlandite ont peu d'impact sur les modélisations chimiques étant donné que la phase aluminates est généralement limitante. Dans la suite, les C-S-H ont un rapport Ca/Si de 1.65 et l'ettringite est la phase sulfatée majoritaire. Cette hypothèse est motivée par le fait que la méthode de résolution chimique n'est pas stable pour une transformation de monosulfoaluminate en ettringite (cf. section 6.2.2).

Enfin, une application estimant l'impact du rapport e/c sur l'estimation des paramètres poro-élastiques et diffusifs est décrite dans l'annexe C.3.

8.2 Poro-mécanique discontinue

Cette partie traite de l'étude de la fissuration d'un milieu poreux soumis à des gonflements internes. Dans un premier temps, les cas de validation des modèles volumique et surfacique implémentés sont décrits. Dans un second temps, l'impact des valeurs de mixité d'ouverture de fissure sur le faciès de rupture est étudié. Enfin, l'impact des conditions aux limites mécaniques sur le faciès de rupture d'un matériau pré-fissuré sous pression est illustré.

8.2.1 Modèles de comportement

8.2.1.1 Modèle de comportement poro-élastique volumique

La déformation d'une plaque trouée avec un gonflement interne isotrope est étudiée [Idiart 09] (cf. Figure 8.3). Le gonflement est obtenu par une surpression hydrostatique interne imposée de manière homogène sur le domaine. Le déplacement u_r du bord du trou est proportionnel à son rayon r_p et à la déformation homogène imposée ε [Garboczi 97b] :

$$u_r = \varepsilon r_p \quad (8.6)$$

Par symétrie, le calcul est effectué sur un quart de plaque trouée de côté l_p (Figure 8.3 a). L'hypothèse des déformations planes est appliquée. La dimension de la structure l_p croît avec celle du trou r_p pour éviter des effets de bord parasites : $l_p = 5r_p + 50$ (en millimètre) [Idiart 09]. Les paramètres du modèle de comportement sont donnés dans le Tableau 8.9.

Les résultats des simulations sont en très bon accord avec le résultat analytique (Figure 8.3 c). L'erreur relative de déplacement radial des lèvres de la fissure calculé en norme L2 est inférieur à 1%.

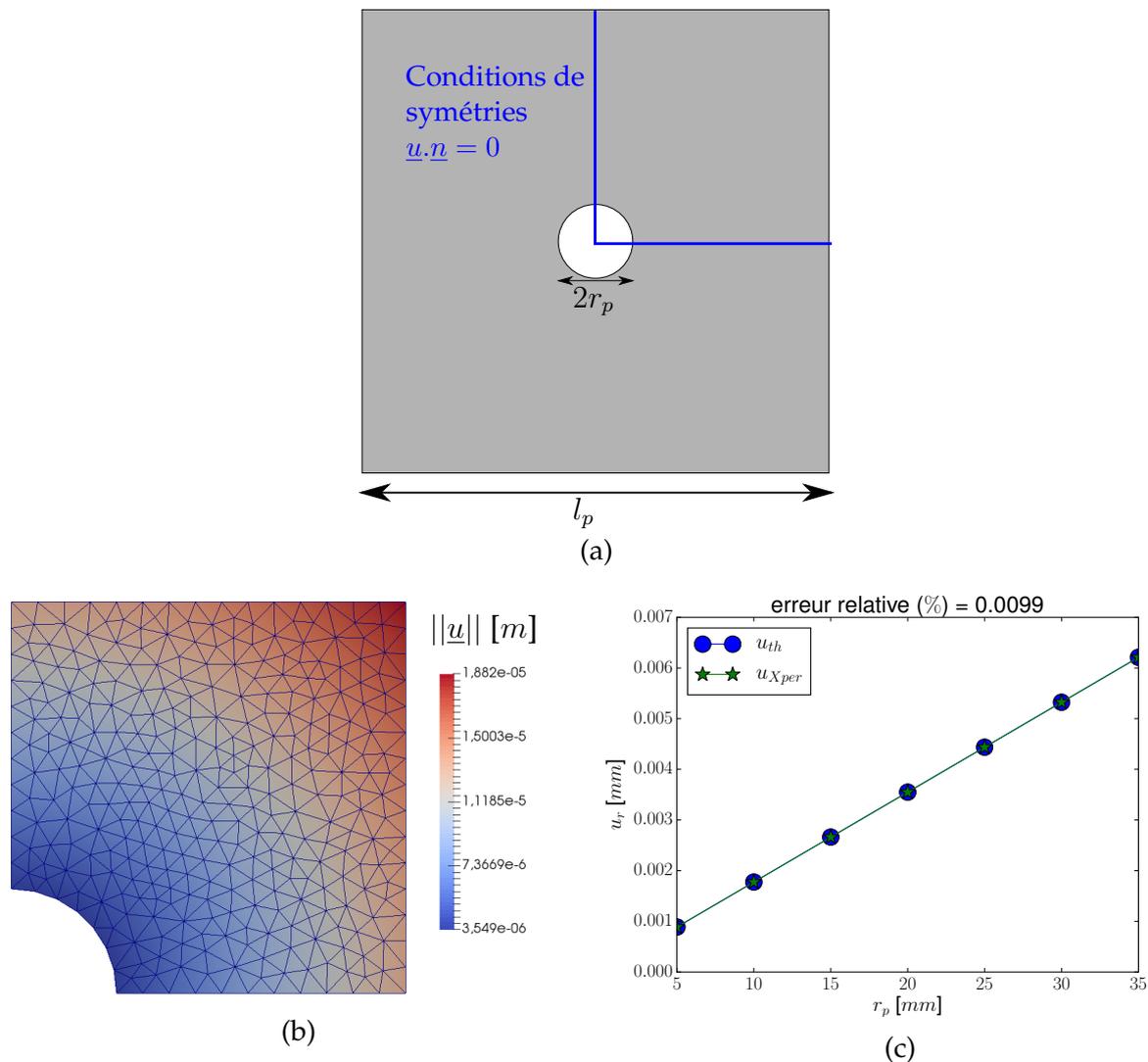


Figure 8.3: Étude du gonflement d'une plaque trouée : a) représentation schématique du cas d'étude, b) norme du champ de déplacement et c) comparaison du déplacement radial avec le résultat analytique.

Propriétés poro-élastiques de la matrice						
E [Pa]	ν [-]	ρ [$kg \cdot m^{-3}$]	b [-]	N [Pa]	φ_{ett} [-]	φ_{ett}^0 [-]
40×10^9	0.2	2900	0.2	10×10^9	0.1	0.095

Tableau 8.9: Paramètres de simulation du gonflement homogène d'une plaque trouée.

8.2.1.2 Modèle de comportement poro-élastique surfacique

Le modèle poro-mécanique surfacique est validé sur un volume élémentaire cubique dont la matrice imperméable contient une fissure ellipsoïdale sous pression (cf. Figure 8.4 a) [Papachristos 17].

[Sneddon 45] a proposé une estimation analytique de l'ouverture de fissure :

$$[u_n] = \frac{(3k_m - 2g_m)Pr_c}{\pi g_m(3k_m + g_m)} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_c}\right)^2} \quad (8.7)$$

où r est la coordonnée radiale [m], P est la pression appliquée sur les lèvres de la fissure [Pa], r_c est le rayon de la fissure [m], k_m et g_m sont respectivement les coefficients de compressibilité et de cisaillement de la matrice.

La pression croît linéairement entre deux valeurs (P_0, P_1) (cf. Figure 8.4 a) :

$$P(t) = P_0 + P_1 \min\left(1, \frac{t - t_{ini}}{\tau}\right) \quad (8.8)$$

où τ est un temps caractéristique et t_{ini} le temps d'ouverture de la fissure à partir duquel l'interface s'endommage ($1 - \beta > 0$).

Les paramètres de simulation sont issus de [Papachristos 17] et sont indiqués dans le Tableau 8.10. Un quart de la structure est modélisée : longueur $1 m$ avec une fissure de rayon $0.1 m$. Les paramètres cohésifs sont ceux de la matrice décrite dans le Tableau 7.6. La pré-fissure est prise en compte en imposant une valeur nulle aux variables d'adhésion (β). La fissure est ainsi initialement fermée avant sa mise sous pression.

Les résultats obtenus sont en accord avec le résultat théorique (Figure 8.4).

Paramètre volumiques			Modèle de pression		
E [Pa]	ν [-]	ρ [$kg.m^{-3}$]	P_0 [Pa]	P_1 [Pa]	τ [s^{-1}]
22×10^9	0.12	2900.	0.	$1. \times 10^6$	$5. \times 10^{-5}$

Tableau 8.10: Paramètres de simulation, cas test de [Sneddon 45]. Le pas de temps est de 10^{-6} [s].

8.2.2 Rapport de mixité

8.2.2.1 Fissuration lors du retrait de la pâte de ciment

L'influence de la taille du granulat dans le profil de fissuration d'un système inclusion-matrice est étudiée [Idiart 09]. Le système est similaire à l'étude de la plaque trouée (section 8.2.1.1) : le trou est remplacé par un granulat. La relation entre le rayon de l'inclusion et la taille du domaine est équivalente à la précédente étude.

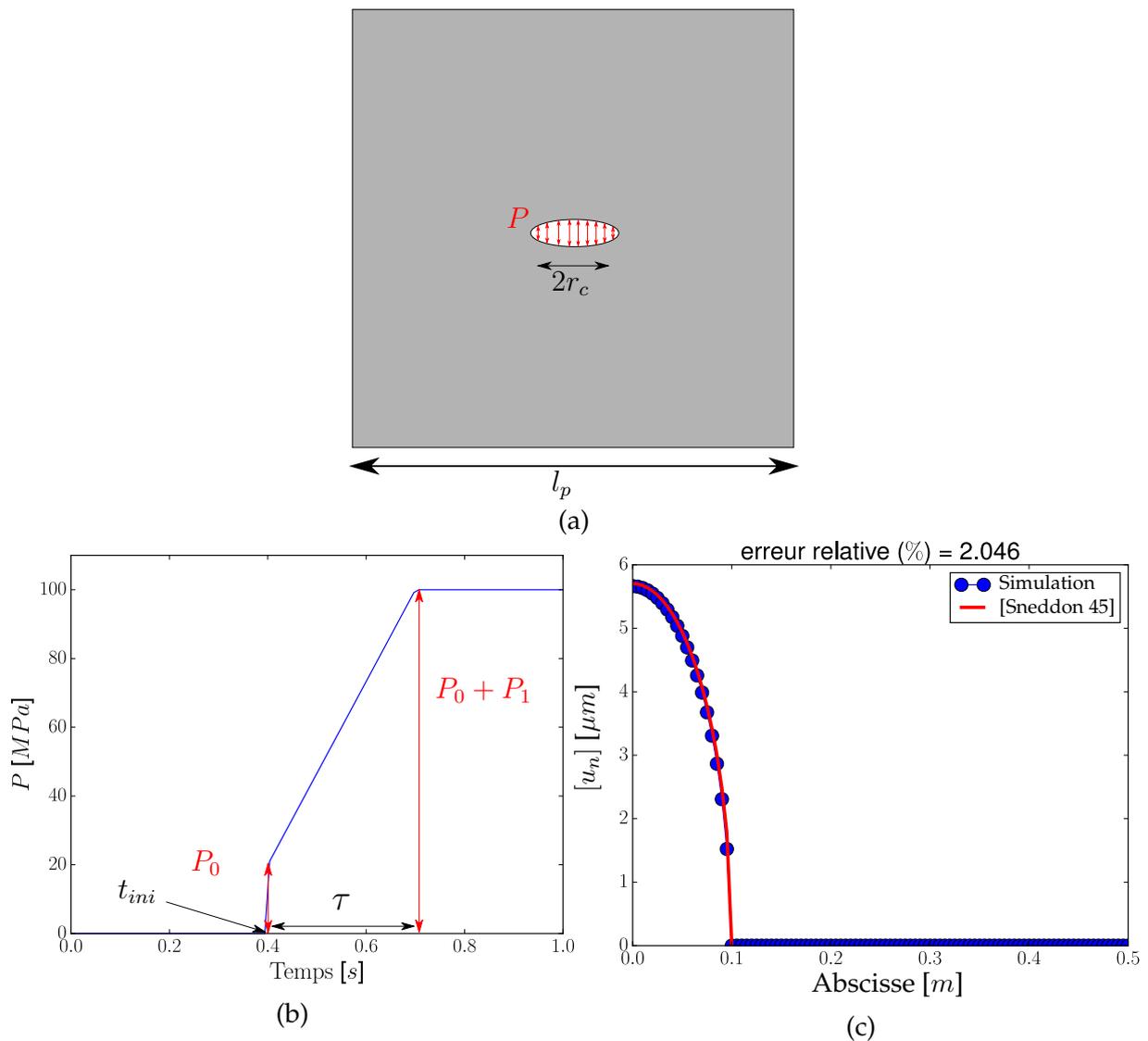


Figure 8.4: Étude de l'ouverture d'une fissure sous pression dans une matrice élastique imperméable a) représentation schématique de l'étude. La fissure est initialement fermée avant la mise sous pression ($l_p = 1\text{m}$ et $r_c = 0.1\text{m}$), b) modèle de pression utilisée et c) comparaison avec l'expression analytique de [Sneddon 45] : le déplacement $[u_n]$ est l'ouverture normale le long d'une abscisse passant par le centre de la fissure.

Deux rayons sont considérés : 20 et 30 mm . Un retrait homogène est appliqué à la matrice. La pression du modèle poro-mécanique est modélisée par la deuxième équation d'état macroscopique [Coussy 04] (cas milieu immergé) :

$$P = N (\phi - \phi_0 - btr(\varepsilon)) \quad (8.9)$$

où N est le module de Biot du solide, ϕ est la porosité actuelle et ϕ_0 est la porosité initiale. L'influence du paramètre de mixité sur le faciès de rupture est étudiée. Le rapport des contraintes maximum est égal au rapport des énergies (section 5.2.3.2) : $\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}} = \frac{w_I}{w_{II}}$. La Figure 8.5 présente le faciès de rupture (en noir). L'ouverture de fissure maximum augmente avec la taille de l'inclusion. Ce résultat est cohérent avec l'étude

expérimentale de [Bisschop 02], qui traite de la fissuration d'un béton modèle sous retrait de dessiccation et les résultats de simulation de [Idiart 09]. De plus, les faciès de rupture sont similaires aux résultats expérimentaux et de simulation [Idiart 09] dans le cas où le rapport des contraintes ($\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}}$) vaut 0.1 (Figure 8.5). La densité de fissure diminue avec le rapport de mixité du modèle cohésif : **la fissuration est moins diffuse lorsque le mode I est privilégié**. Le rapport de mixité influence le faciès de rupture ainsi que la cinétique de dégradation du matériau.

Propriétés poro-élastiques de la matrice						
$E [Pa]$	$\nu [-]$	$\rho [kg.m^{-3}]$	$b [-]$	$N [Pa]$	$\phi [-]$	$\phi_0 [-]$
25×10^9	0.2	2900	0.3	15×10^9	0.4673	0.5
Propriétés élastique du granulat						
60×10^9	0.2	2600	0.	0.	0.	0.

Tableau 8.11: Propriétés poro-élastiques des matériaux de l'étude traitant du retrait de dessiccation. Le pas de temps est de 10^{-6} [s].

8.2.2.2 Fissure sous pression

Le cas test précédent de la section 8.2.2.1 est considéré. L'interface granulat-matrice est initialement préfissurée ($\beta = 0$. cf. Figure 8.6 a). La pression post-rupture cohésive croît selon (8.8) et les paramètres de simulation sont décrits dans le Tableau 8.10. L'influence du paramètre de mixité cohésive est étudiée (cf. Figure 8.6 b et c). De nouveau, le cas où le mode I est privilégié est plus proche des observations expérimentales. Une préfissure à l'interface granulat-matrice se propage sous pression dans la matrice lorsque le mode I est privilégié et conduit à une situation de décohésion totale dans le cas contraire.

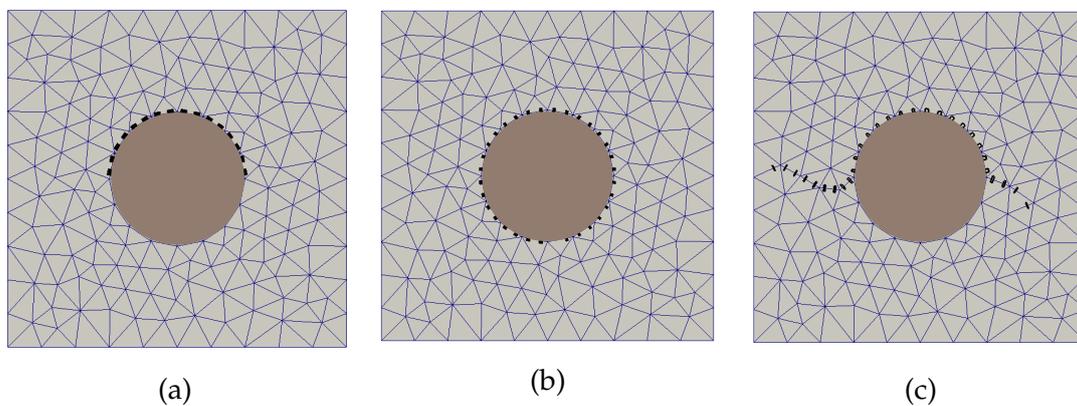


Figure 8.6: Étude de la propagation d'une fissure pressurisée (en noir les interfaces endommagées) : a) état initial, b) $\sigma_I = \sigma_{II}$ et c) $\sigma_I = 0.1\sigma_{II}$.

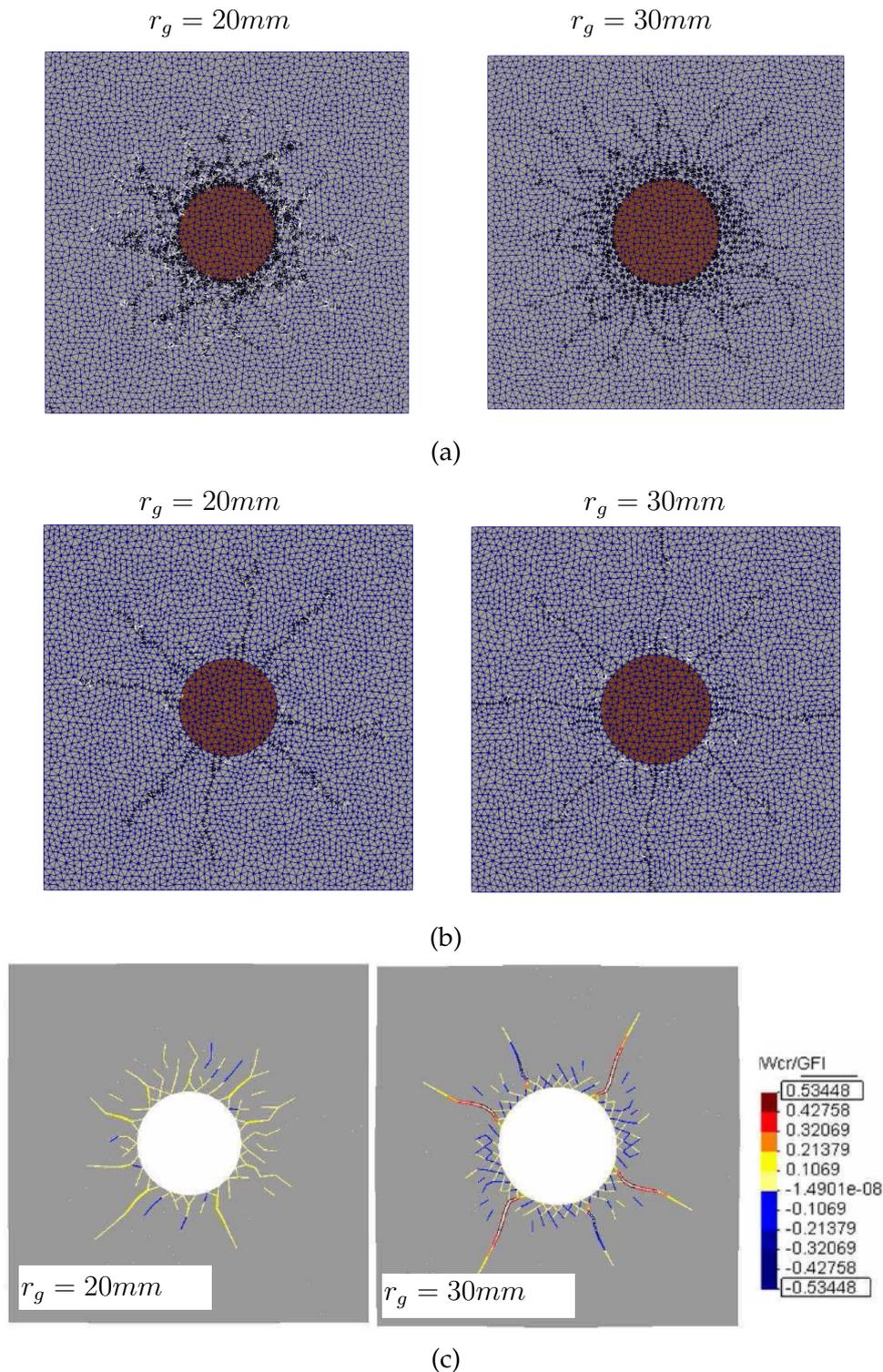


Figure 8.5: Impact de la taille du granulat sur le faciès de rupture d'une configuration matrice-inclusion sphérique avec retrait homogène de la matrice (inclusion ayant un rayon r_g de 2 à 3 cm, les interfaces endommagées sont indiquées en noir) : a) pas de mixité ($\sigma_I = \sigma_{II}$), b) mixité ($\sigma_I = 0.1\sigma_{II}$) et c) faciès de rupture de [Idiart 09], les couleurs représentent l'énergie dissipée dans la propagation de fissure.

8.2.3 Étude de l'effet de confinement

Dans un géomatériau comportant des fissures sous pression, il est souvent observé que les fissures se propagent selon la direction de la contrainte principale appliquée

sur le bord du domaine. Cet effet est visible en hydro-mécanique [Papachristos 17] et dans les réactions de gonflements chimiques des bétons [Larive 98] [Thiebaut 18] [Bouzabata 12a] [Cefis 16].

Dans cette étude, la propagation d'une fissure sous pression dans un milieu homogène élastique est étudiée (cf. Figure 8.7 a). La fissure initiale est inclinée à 45° et est obtenue en imposant une adhésion nulle aux zones cohésives. Deux cas sont considérés : gonflement libre (sans aucune condition limite) et milieu confiné par un chargement uniaxial de 10 MPa appliqué sur les bords horizontaux du domaine. Les paramètres du modèle sont indiqués dans le Tableau 8.12. Les paramètres cohésifs sont ceux de la matrice indiqués dans le Tableau 7.6.

L'effet du confinement sur la propagation d'une fissure sous pression est obtenu (Figure 8.7). Les fissures sont représentées en rouge, bleu et noir, pour différentes tailles de maille (respectivement $l_c = 0.04, 0.02, 0.008 \text{ m}$). En absence de confinement, la pression interne de la fissure induit sa propagation vers les bords voisins. En présence de confinement externe, la mixité locale du chargement évolue de sorte que la propagation de la fissure s'oriente dans le sens de la compression externe. L'effet de confinement est donc pris en compte, au moins qualitativement. Dans cet exemple, il semble que les effets de bords soient prépondérants dans le cas sans confinement : la fissure bifurque à ses extrémités en plusieurs branches, et ce, d'autant plus que le maillage est fin (cf. Figure 8.7 b). Si l'on double la taille du domaine la fissure se propage localement d'abord en mode I avant de bifurquer vers les bords (cf. Figure 8.7 d).

On souligne que la reproduction de cette "anisotropie induite" ne nécessite pas de modèle d'endommagement anisotrope.

Paramètres volumiques			Paramètres de la pression post-rupture (8.8)			
$E \text{ [Pa]}$	$\nu \text{ [-]}$	$\rho \text{ [kg.m}^{-3}\text{]}$	$P_0 \text{ [Pa]}$	$P_1 \text{ [Pa]}$	$\tau \text{ [s]}$	β_p
15×10^9	0.2	2900.	0.	10^7	$3. \times 10^{-5}$	2.

Tableau 8.12: Paramètres de simulation, étude de l'effet du confinement sur la propagation d'une fissure sous pression. Le pas de temps est de 10^{-6} [s] .

8.2.4 Conclusion

Les modèles de comportement volumique et surfacique ont été validés :

1. quantitativement, par comparaison à des modèles plus sophistiqués eux-mêmes validés sur des données expérimentales,
2. qualitativement, par reproduction de phénomènes physiques tels que l'effet de confinement dans la réorientation d'une fissure sous pression interne. L'importance de la mixité d'ouverture de fissure sur le faciès de rupture et la cinétique de dégradation a été mise en évidence.

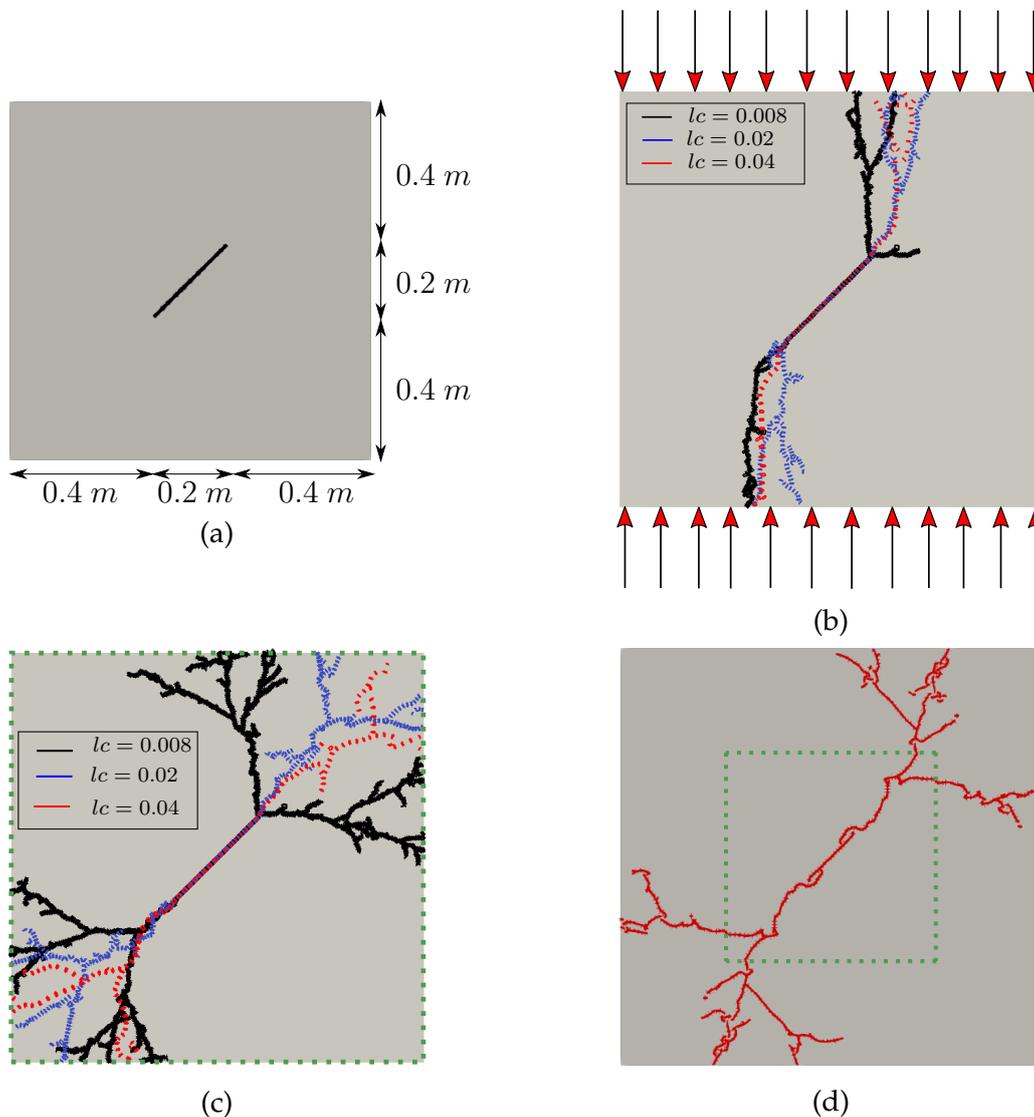


Figure 8.7: Effets de la contrainte sur un milieu avec une pression post rupture : a) représentation schématique de l'étude, b) état final avec application de la contrainte, c) état final de simulation, cas bord libre et d) état final de simulation, cas d'un bord libre dans un domaine deux fois plus grand.

8.3 Transport réactif

Cette section est divisée en deux parties. Dans un premier temps, les développements effectués en transport réactif sont validés par comparaison entre les simulations effectuées avec Xper aux résultats obtenus avec le logiciel Hytec [Van Der Lee 03]. Dans un deuxième temps, des études de transport réactif dans un milieu poreux fissuré sont proposées. Par manque de temps, le transport au sein des fissures n'a pas été validé quantitativement. Il existe plusieurs travaux en simulation de transport non réactif [Savija 13] [Nilenius 15] [Hammood 17] et réactif [Ishida 09] [Perko 15] qui aurait pu permettre de valider les développements effectués.

8.3.1 Validation du modèle de transport réactif

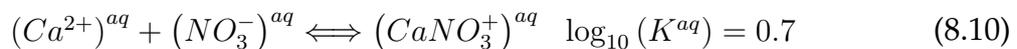
Les modèles de réactions aqueuses et de précipitation sont validés ici par comparaison avec des simulations effectuées avec le logiciel Hytec [Van Der Lee 03]. Ce logiciel de transport réactif est reconnu pour sa robustesse et pour son large champ d'application : efficacité dans plusieurs benchmarks [Perko 15] [Carrayrou 10], étude de l'enfouissement des déchets radioactifs [Dauzères 10] [Lalan 16].

Les réactions de sorption n'ont pas pu être validées via le logiciel Hytec : le modèle de sorption ne prend pas en compte le potentiel de charge des surfaces [Van der Lee 09] [Barbarulo 02]. Les modèles de transport réactif de Hytec dans un milieu non fissuré étant plus élaborés (prise en compte de l'évolution du coefficient de diffusion, différentes modélisations des réactions, domaine d'application plus large...), une attention particulière est portée à l'équivalence des conditions de modélisation chimique pour les deux logiciels. Notons que l'ensemble des implémentations des réactions ont été validées sur un point matériel dont la résolution est comparée à la résolution analytique du système.

Les constantes thermodynamiques des cas test sont issues de la base de données Thermodem 17 [Blanc 12].

8.3.1.1 Réaction aqueuse

Pour cette étude, la réaction suivante est considérée :



Deux cas sont étudiés :

1. sans coefficient d'activité,
2. avec les coefficients d'activités. Les coefficients d'activités des ions sont estimés par le modèle de Davies (5.42) avec : $A = 1.13$ et $b = 0.25$.

On considère un domaine rectangulaire de 10mm de longueur et 0.5mm de hauteur situé entre deux réservoirs latéraux RA et RB (cf. Figure 8.8). Par différentiel de concentrations, les espèces présentes dans chacun des réservoirs diffusent au sein du milieu poreux. Les réservoirs sont considérés comme ayant un volume assez important et ne sont pas modélisés. Les concentrations dans chaque réservoir sont imposées aux bords du domaine.

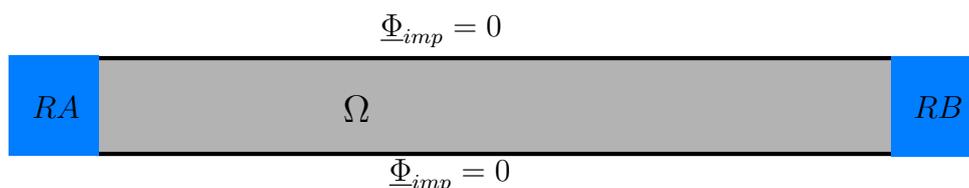


Figure 8.8: Représentation schématique du cas d'étude. Le domaine Ω est situé entre les réservoirs A et B . Un flux nul est imposé sur les autres frontières du domaine.

Les conditions aux limites, initiales et les paramètres du matériau sont donnés dans le Tableau 8.13. Il est simulé 10 jours de réaction avec un pas de temps de 1000 secondes (864 pas).

Réservoir RA [$mol.L^{-1}$]			Réservoir RB [$mol.L^{-1}$]			Conditions initiales Ω [$mol.L^{-1}$]			
$C_{Ca^{2+}}$	C_{NO^-}	C_{CaNO^+}	$C_{Ca^{2+}}$	C_{NO^-}	C_{CaNO^+}	$C_{Ca^{2+}}$	C_{NO^-}	C_{CaNO^+}	
0.0	0.5	0.	0.05	0.0	0.	0.02	0.1	6.387×10^{-3}	
Paramètres modèles de diffusion								Pas de temps	
D [$m^2.s^{-1}$]				ϕ [-]				Δt^{ch} [s]	
10^{-11}				0.1				1000.	

Tableau 8.13: Paramètres de simulation, validation des réactions aqueuses.

Les concentrations en fonction de l'abscisse de RA à RB sont tracées avec et sans prise en compte des coefficients activités dans la Figure 8.9. Les erreurs relatives en norme L2 des concentrations ($< 1.3\%$) étant basses, le transport réactif des réactions aqueuses avec et sans activité chimique est validé. Notons que la résolution du transport n'est pas effectuée de la même façon sur Xper (Éléments Finis) et Hytec (Volumes Finis). Enfin, une incertitude est présente dans l'estimation des paramètres de modèle de Davies des coefficients d'activités. Les paramètres ont été choisis de telle manière à correspondre au mieux aux résultats donnés par Hytec.

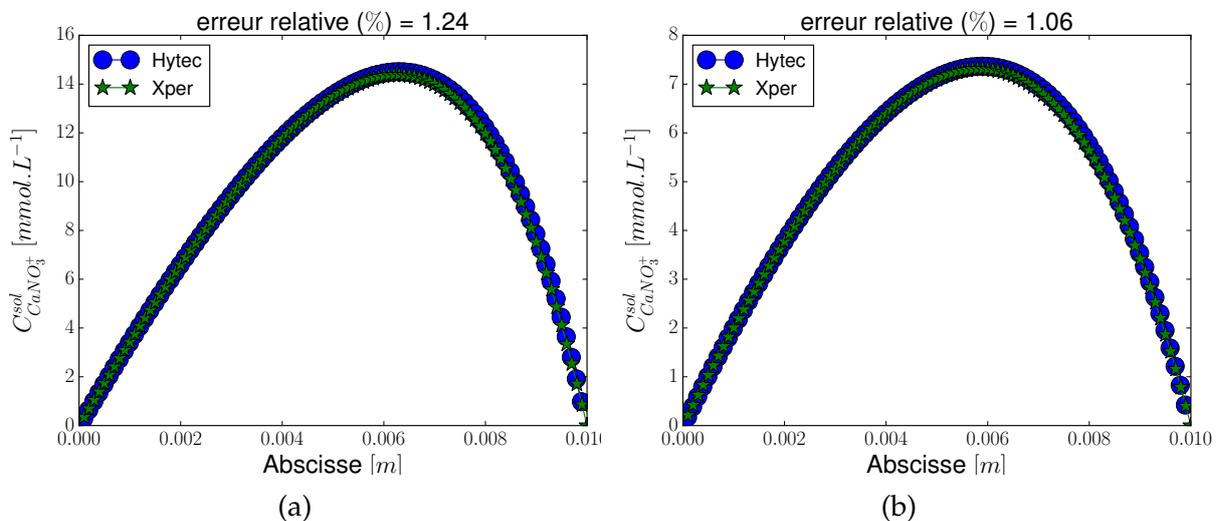
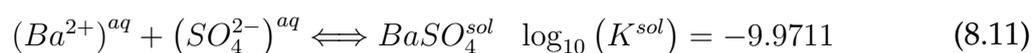


Figure 8.9: Validation de la résolution des équations aqueuses, courbes des concentrations en $CaNO_3^+$ en fonction de l'abscisse à 10 jours a) sans coefficient d'activité et b) avec coefficient d'activité.

8.3.1.2 Réaction de précipitation

La réaction de précipitation de la baryte, $BaSO_4^{sol}$, (la constante indiquée est la constante de dissolution) s'écrit :



Le cas d'étude est similaire à celui des réactions aqueuses (section 8.3.1.1). Les paramètres de l'équation de Davies sont identiques. La composition des réservoirs, les concentrations initiales et les paramètres matériaux sont indiqués dans le Tableau 8.14. Il est simulé le comportement du géomatériau sur 10 jours avec un pas de temps de 50 s (17280 pas). Le pas de temps est plus faible que dans le cas des réactions aqueuses dues aux fortes non-linéarités.

La concentration de la baryte est tracée en fonction de l'abscisse dans la Figure 8.10 a). La baryte a initialement précipité dans l'ensemble du domaine Ω puis s'est dissoute au bord du domaine. Les erreurs relatives en norme L2 sont plus grandes que pour les réactions aqueuses dues aux fortes non-linéarités associées au calcul. Les erreurs restent relativement faibles et l'implémentation numérique est considérée validée. L'erreur relative du champ de baryte est principalement due au passage entre la zone où le solide est totalement dissout et la zone où le solide est présent. Dans notre cas, l'évolution du champ solide se fait plus progressivement provoquant une différence locale entre les deux simulations. De plus, la différence de résolution élément fini et volume fini impacte l'erreur relative obtenue. Enfin, les paramètres du modèle d'activité ont été estimés à partir de l'étude présentée dans la section 8.3.1.1. Une valeur plus précise des coefficients permettraient d'affiner le résultat obtenu sur Xper.

Notons que la modélisation considère uniquement la réaction solide et aucune réaction aqueuse.

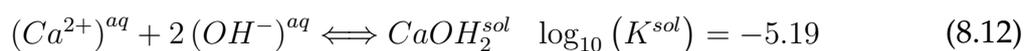
Réservoir A [$mmol.L^{-1}$]		Réservoir B [$mmol.L^{-1}$]		Conditions initiales Ω [$mmol.L^{-1}$]		
$C_{Ba^{2+}}$	$C_{SO_4^{2-}}$	$C_{Ba^{2+}}$	$C_{SO_4^{2-}}$	$C_{Ba^{2+}}$	$C_{SO_4^{2-}}$	C_{BaSO_4}
0.	0.05	0.05	0.0	1.	1.	0.
Paramètres modèles de diffusion						Pas de temps
$D [m^2.s^{-1}]$			$\phi [-]$			$\Delta t^{ch} [s]$
10^{-11}			0.1			50.

Tableau 8.14: Paramètres de simulation, validation des réactions solides.

8.3.1.3 Électroneutralité

L'électroneutralité de la solution porale ne peut être assurée qu'en prenant en compte l'ensemble des réactions aqueuses pouvant avoir lieu dans le système chimique [De Windt 05]. Ainsi, pour réduire le nombre d'inconnues du problème, l'électroneutralité (5.46) a été implémentée.

Le lien entre la portlandite et la teneur en alcalins du milieu est modélisé [Poyet 07] [Neji 14]. On considère une cellule élémentaire composée de portlandite, de sodium Na^+ , de calcium Ca^{2+} et d'hydroxyde OH^- . L'équation de précipitation de la portlandite est la suivante :



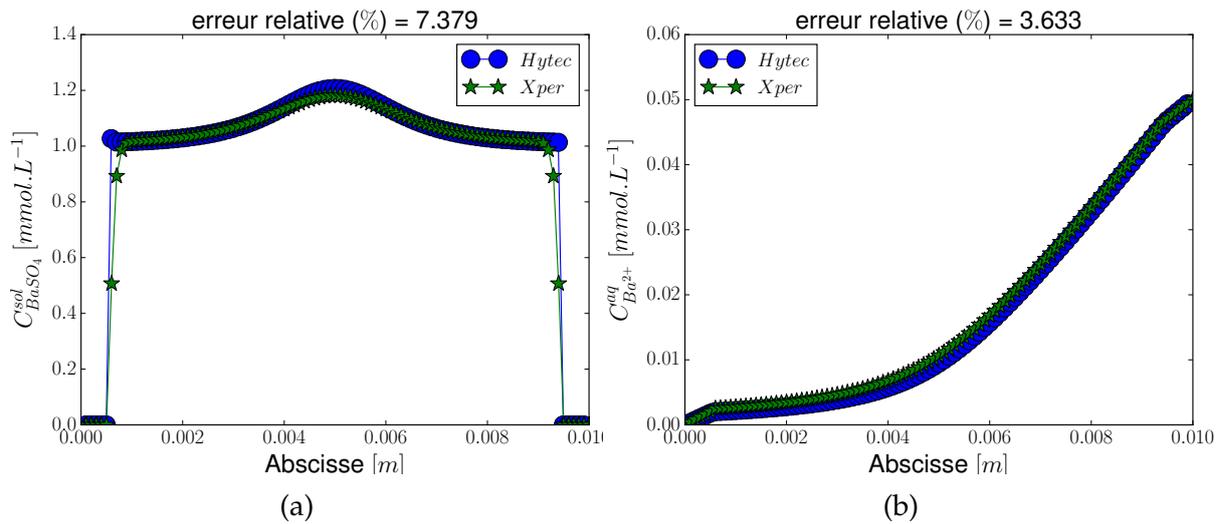
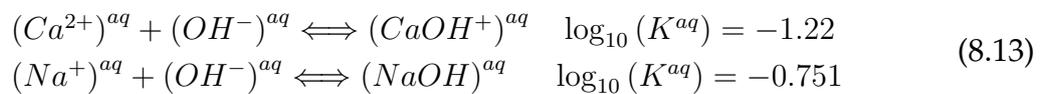


Figure 8.10: Validation de la réaction de précipitation : a) concentration de la baryte en fonction de l'abscisse et b) concentration de l'ion Ba^{2+} en fonction de l'abscisse.

Le champ de concentration de calcium et le potentiel d'hydroxyde pH en fonction de la teneur en sodium sont tracés sur la Figure 8.11 a) et b). Les résultats sont en accord avec les simulations effectuées avec Hytec.

La Figure 8.11 c) provient d'une étude où l'électroneutralité n'est pas imposée. Deux réactions aqueuses supplémentaires sont prises en compte :



Dans la suite, les simulations sont effectuées en imposant l'électroneutralité ce qui permet notamment d'assurer l'équilibre du système.

8.3.2 Transport en milieu fissuré

La diffusion d'espèces chimiques au sein d'un milieu fissuré est étudiée. Le domaine considéré est composé de quatre fissures en croix, ce qui constitue un cas test original (cf. Figure 8.12). Une concentration de 0.05 mol.L^{-1} est imposée sur un bord du domaine. La concentration initiale est nulle au sein de la solution porale du matériau. La diffusion de l'espèce est étudiée suivant l'ouverture de chaque fissure $[u_n^i]$, $1 \leq i \leq 4$ le coefficient de diffusion de la matrice D^m et la porosité de la matrice ϕ . Les coefficients de diffusion correspondent à une valeur du paramètre de pas de temps chimique a égale à 10^{-7} jours (pour rappel $\Delta t^{ch} = a \Delta t^{mec}$ cf. section 6.3.2). Le coefficient de diffusion de la matrice est $D^m = 5 \times 10^{-12} [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$ et le coefficient de diffusion dans la fissure est $D^c = 10^{-9} [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$. Six cas d'études sont considérés dans le Tableau 8.15.

Dans la Figure 8.13, le profil de concentration de l'espèce X au sein des fissures au temps 30×10^{-7} jours est tracé pour toutes les configurations (Figure 8.12). La Figure 8.13 a) représente le profil de concentration au sein des fissures 2 et 3 et sur

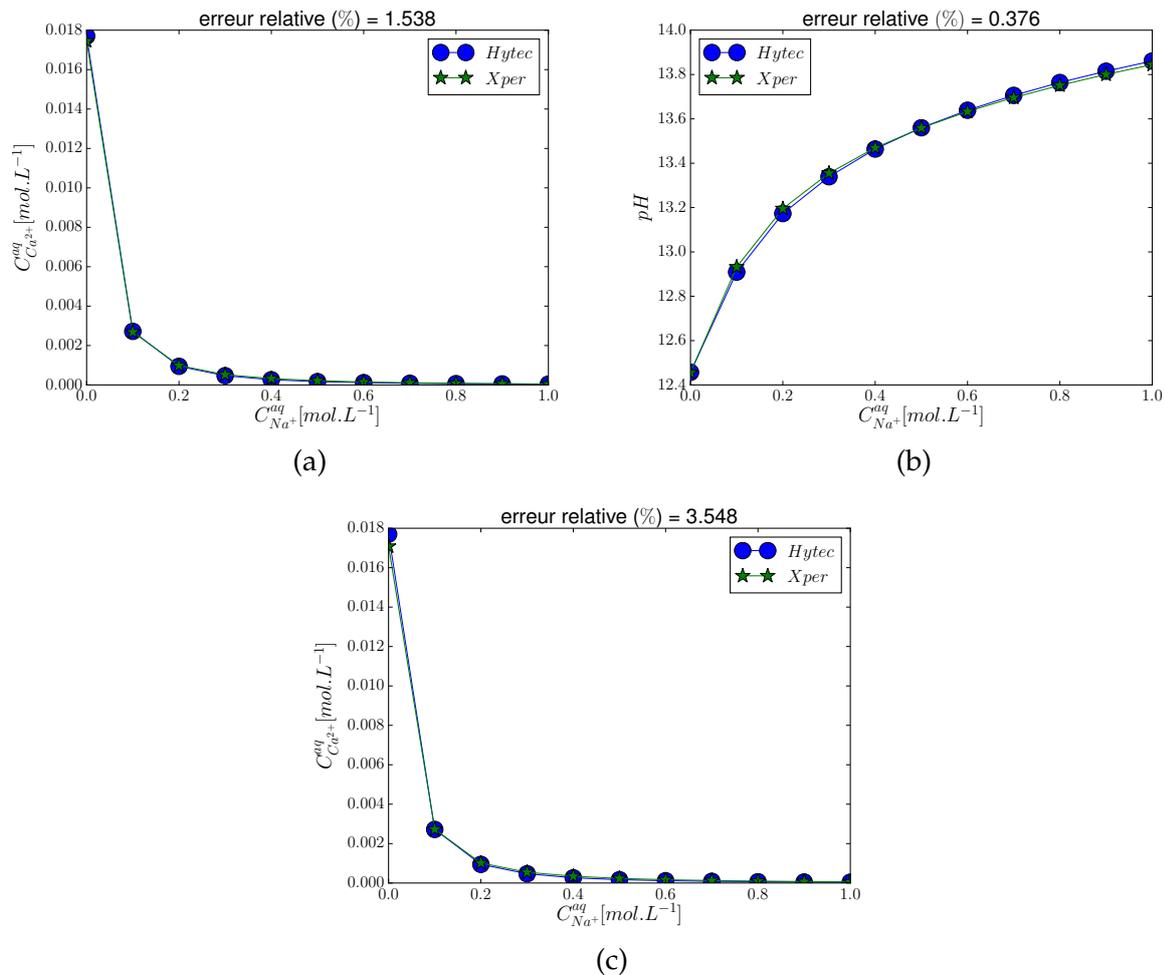


Figure 8.11: Validation de la résolution de l'électroneutralité, étude de l'impact de la teneur en sodium en solution sur l'équilibre locale : a) évolution de la concentration de calcium (l'électroneutralité imposée), b) évolution du pH (l'électroneutralité imposée) et c) évolution de la concentration de calcium (sans électroneutralité).

la Figure 8.13 b) le profil au sein des fissures 1 et 4 est tracé. L'étude des configurations est résumée ci-dessous (une couleur par cas) :

- Cas 1 (couleur bleue) : toutes les fissures sont ouvertes au delà de l'ouverture critique. Ce cas admet donc des concentrations importantes de l'espèce X au sein des différentes fissures vis-à-vis des autres cas d'études. Au niveau du point quadruple (point d'intersection entre les différentes fissures) l'espèce diffuse préférentiellement dans la direction du flux imposé.
- Cas 2 (couleur verte) : les fissures horizontales (2 et 3) ne sont pas ouvertes. L'espèce X diffuse peu sauf le long des fissures verticales ouvertes. Notons que le point d'inflexion visible pour les autres profils de concentration au niveau du point quadruple n'est pas visible dans ce cas.
- Cas 3 (couleur rouge) : la fissure 4 n'est pas ouverte. L'espèce X se répartit de manière homogène entre les fissures horizontales (2 et 3).
- Cas 4 (couleur turquoise) : toutes les fissures sont ouvertes comme dans le cas 1 mais l'ouverture est inférieure à la valeur critique. Les profils de concentration

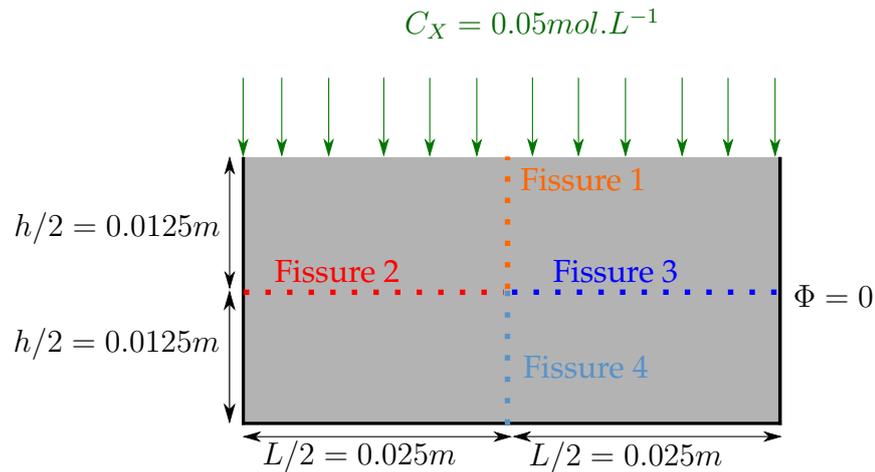


Figure 8.12: Représentation schématique de l'étude. Le matériau représenté dans le domaine Ω est situé entre les réservoirs A et B . Un flux de concentration nul est imposé sur les autres contours du domaine.

ont des formes proches du cas 1 mais avec des valeurs plus basses.

- Cas 5 (couleur violette) : les valeurs d'ouverture des fissures varient suivant les interfaces. Au niveau du point quadruple, les espèces se répartissent en fonction de l'ouverture des fissures.
- Cas 6 (couleur jaune) : une porosité au sein de la fissure est considérée comme le modèle de [Liaudat 18] où la précipitation du gel de silice au sein de la fissure impacte le transport en son sein. La modification de la porosité au sein de la fissure a pour effet d'accélérer le processus de diffusion. Ainsi, ne pas prendre en compte l'impact de la précipitation de l'ettringite au sein de la fissure peut avoir des conséquences non négligeables sur la cinétique d'expansion des éprouvettes numériques étudiées.

Cas	aD^m [$m^2 \cdot s^{-1}$]	ϕ [-]	aD^c [$m^2 \cdot s^{-1}$]	ϕ^c [-]	$[u_n^1]$ [m]	$[u_n^2]$ [m]	$[u_n^3]$ [m]	$[u_n^4]$ [m]
1	0.18	0.2	72.	1.	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
2	0.18	0.2	72.	1.	10^{-5}	0.	0.	10^{-5}
3	0.18	0.2	72.	1.	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	0.
4	10^{-10}	0.	72.	1.	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
5	10^{-10}	0.	72.	1.	10^{-3}	5×10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}
6	10^{-10}	0.	72.	0.5	10^{-3}	5×10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}

Tableau 8.15: Paramètres utilisés dans l'étude du transport dans un milieu fissuré.

Le modèle permet d'estimer l'impact des caractéristiques locales de la fissure dans le processus de transport des espèces chimiques. Notons que le cas d'étude comporte une zone d'interaction entre les quatre fissures. Il permet de mettre en évidence qu'une fissure peut favoriser la diffusion d'espèces.

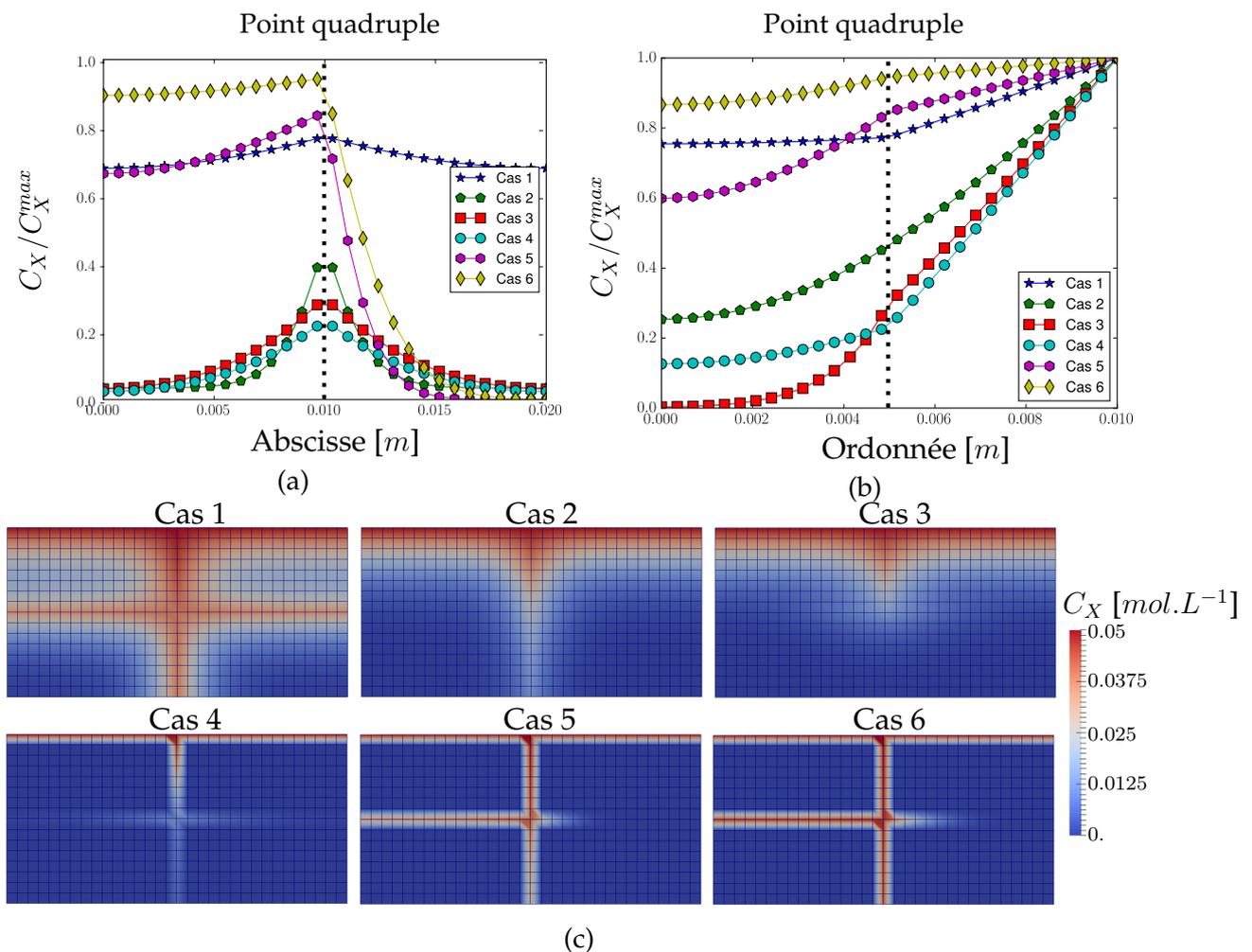


Figure 8.13: Profil des fractions de concentration de l'espèce X au sein des fissures pour les différents cas étudiés (cf. Tableau 8.15) : a) profil horizontal, b) profil vertical et c) champ de concentration de l'espèce X .

8.3.3 Transport réactif dans un milieu poreux fissuré

8.3.3.1 Réaction aqueuse

Les profils de concentration estimés dans la section 8.3.1 sont comparés à un calcul similaire où une fissure axiale est présente (cf. Figure 8.14 a, la fissure est représentée en rouge). Comme indiqué dans les Figures , 8.14 a) et b), la fissuration modifie les profils de concentration pour les premiers pas de temps. Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, les résultats sont similaires. **La fissuration modifie ainsi la cinétique du transport réactif, mais pas son état d'équilibre.**

8.3.3.2 Réaction Sulfatique Interne tridimensionnelle

La Réaction Sulfatique Interne d'origine granulaire (RSIg) est étudiée. On considère un système granulat-matrice, dont l'inclusion de rayon $30mm$ est dans un cube de matrice de longueur $100mm$. Un quart du cube est considéré (voir Figure 8.15 a). La matrice est composée de deux pâtes de ciment ayant les mêmes propriétés. Entre les pâtes de ciment 1 et 2, et les pâtes de ciment et le granulat, des fissures sont introduites

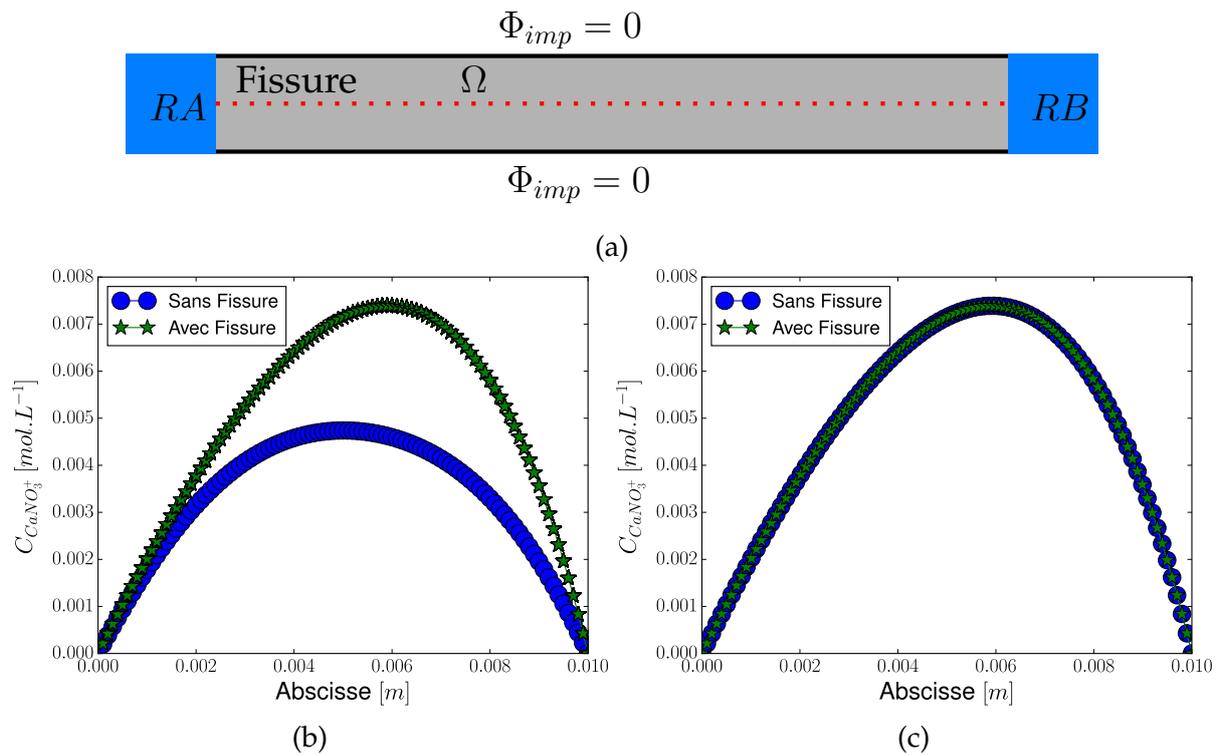


Figure 8.14: Étude de la fissure dans le profil de concentrations du $CaNO_3^+$: a) représentation schématique de l'étude, la fissure est représentée en rouge, b) profil à 20h et c) profil à 10 jours.

avec une ouverture supérieure à la valeur critique.

Le domaine d'étude est plongé dans un milieu avec un $pH = 7$ et une concentration de dioxygène égale à $0.1 mol.L^{-1}$. Le dioxygène réagit uniquement avec le granulat réactif dont l'unique réaction prise en compte est la dissolution de la pyrite (FeS_2). Les réactions de précipitation et dissolution des principaux hydrates de la pâte de ciment sont pris en compte ainsi que la réaction de précipitation de l'hydroxyde de fer III. Les réactions prises en compte dans les pâtes de ciments et dans le granulat sont synthétisés dans tableau d'équilibre 8.16. La réaction d'électroneutralité est imposée. Les paramètres de l'équation de Davies sont identiques à ceux utilisés dans l'étude de la section 8.3.1.1.

Solide	Ca^{2+}	OH^-	SO_4^{2-}	$Al(OH)_4^-$	Fe^{3+}	O_2	$\log_{10}(K^{sol})$
Chimie au sein du granulat							
Pyrite	0.	-1	2	0.	1.	-3.75	-246.
Chimie au sein de la pâte de ciment							
Portlandite	2	1	0	0	0	0	-5.19
Ettringite	4	6	3	2	0	0	-44.9
Katoïte	3	4	0	2	0	0	-20.5
$Fe(OH)_3$	0	3	0	0	1	0	-29.4394

Tableau 8.16: Tableau d'équilibre pour l'étude de la RSIg à $25^\circ C$ [Blanc 12].

Afin d'accélérer la convergence de la résolution chimique et étant donné qu'il n'y a

pas d'effet de la constante thermodynamique de dissolution de la pyrite sur la quantité de sulfates libérés, la constante a été modifiée $\log_{10}(K^{sol}) = -5$. Ce choix est renforcé par le fait qu'une seule réaction est considérée au sein du granulat et que la quantité de O_2 à l'équilibre est très basse.

La Figure 8.15 b) montre le champ de fraction de dioxygène au sein de la pâte de ciment. Les conditions aux limites sont appliquées sur la frontière du domaine. La diffusion du dioxygène est localisée dans le plan de la fissure. L'espèce réagit avec la pyrite présente dans l'inclusion entraînant des valeurs faibles autour du granulat. Sur la Figure 8.15 c), le champ d'ettringite est concentré au sein de la pâte de ciment et précipite localement dans la zone de contact entre la fissure et le granulat. **La physique est correctement modélisée.**

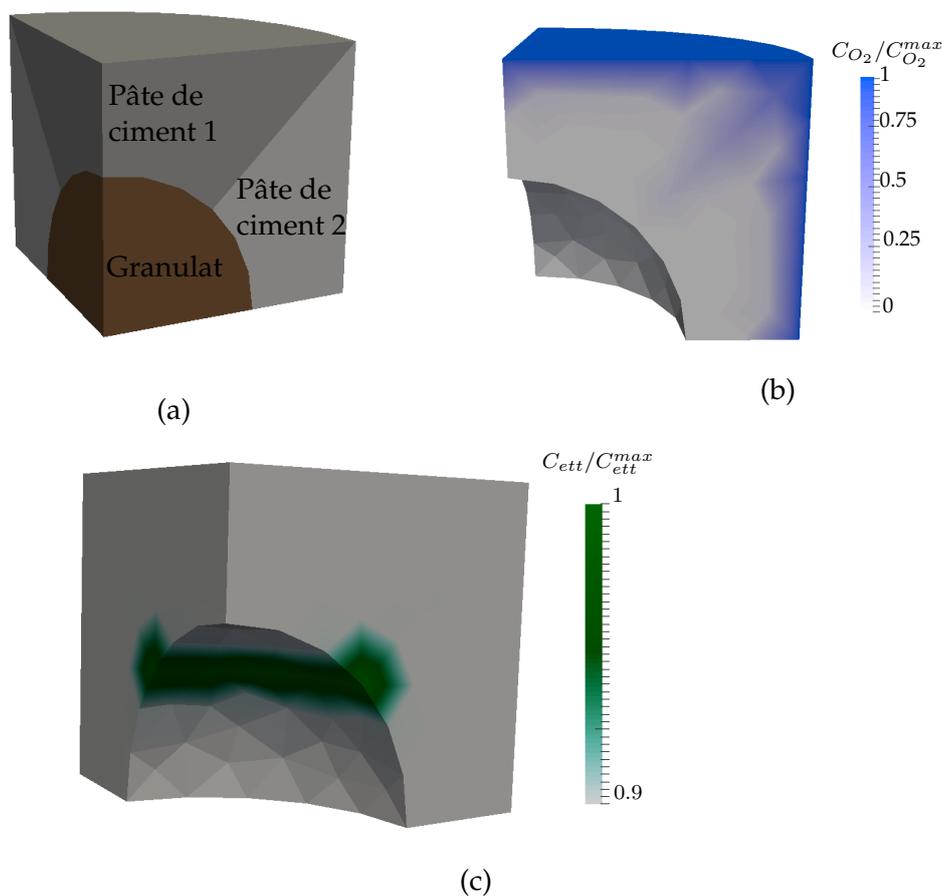


Figure 8.15: Étude de la précipitation de l'ettringite due à l'oxydation d'un granulat réactif (RSIg) : a) domaine d'étude, b) champ de fraction de dioxygène et c) champ de fraction d'ettringite.

8.3.4 Conclusion

Le modèle de transport réactif a été validé. Les valeurs locales des fissures modifient la diffusion et le transport réactif global du milieu poreux. Les modélisations numériques associées sont disponibles en 2D et 3D.

8.4 Conclusion

Ce chapitre a été dédié à la validation de la modélisation de chaque phénomène. Chaque modèle représente très convenablement les phénomènes physiques attendus comme l'effet de confinement sur le faciès de fissuration d'un milieu poreux soumis à des pressions internes.

Chaque implémentation numérique a été validée : modèles de comportement volumique et surfacique et transport réactif.

La description locale de la fissure permet de prendre en compte l'impact de l'ouverture des fissures sur la diffusion des espèces, la mixité d'ouverture de fissure impactant le faciès de rupture ainsi que la pression post-rupture par un fluide ou un solide. Le choix des paramètres comme l'ouverture de référence pour la diffusion, ou les paramètres de mixité pour la mécanique ont des conséquences non négligeables sur la réponse globale du système.

Enfin, les modèles d'homogénéisation et d'hydratation permettent d'obtenir les tendances observées, mais n'estiment pas de manière précise les coefficients poro-élastiques et diffusifs. Une étude stochastique a mis en évidence l'importance des incertitudes associées à l'ITZ sur l'estimation des propriétés du mortier.

Chapitre 9

Applications : Réactions Sulfatiques Externe et Interne

Ce chapitre est consacré à des applications relatives aux Réactions Sulfatiques Externe et Interne. En premier lieu, le modèle est appliqué à la Réaction Sulfatique Externe. L'impact de la minéralogie et des conditions aux limites dans l'évolution de l'expansion et de la dégradation du matériau cimentaire est étudié. Dans la deuxième section, les applications associées à la Réaction Sulfatique Interne dont l'origine est la pâte de ciment (RSIc) sont décrites. Pour chaque réaction, la section associée commence par une description du modèle chimique.

Sommaire

9.1 Réaction Sulfatique Externe	189
9.1.1 Modélisation chimique	189
9.1.2 Étude d'un chargement chimique latéral : expérience de [Planel 02]	190
9.1.3 Effet de la composition du mortier	193
9.1.4 Effet de la visco-élasticité de la pâte de ciment	197
9.1.5 Effet de la fraction volumique seuil et limite du modèle	198
9.1.6 Effet des conditions chimiques	199
9.1.7 Effet de la taille des échantillons	200
9.1.8 Effet de la pression et de la diffusion au sein des fissures	200
9.1.9 Conclusion des études sur la Réaction Sulfatique Externe	202
9.2 Réaction Sulfatique Interne	202
9.2.1 Modélisation chimique	203
9.2.2 Étude d'un mortier atteints de RSIc	204
9.2.3 Étude d'un béton modèle atteint de RSIc	214
9.2.4 Conclusion de l'étude sur la Réaction Sulfatique Interne	216

Ce chapitre décrit les applications relatives aux attaques sulfatiques. L'influence de l'environnement chimique et de la composition du matériau dans la cinétique de gonflement et de dégradation du matériau est étudiée.

Les études proposées sont essentiellement qualitatives. En l'absence de conditions initiales connues avec précision, le modèle ne permet pas actuellement d'estimer avec précision les propriétés poro-élastiques et diffusives du matériau à partir de la composition chimique du clinker et de la granulométrie du sable (section 8.1). Une étude expérimentale dédiée permettrait d'affiner l'estimation des paramètres matériaux ainsi que la microstructure initiale.

Les phénomènes de pression et de diffusion au sein des fissures n'ont pas été modélisés pour l'ensemble des applications : ces développements ont été effectués tardivement dans le projet. Les études sont essentiellement effectuées avec un modèle de comportement mécanique volumique poro-élastique et un modèle surfacique mécanique ne prenant pas en compte la pression post-rupture.

9.1 Réaction Sulfatique Externe

section présente des calculs de Réaction Sulfatique Externe (RSE). En premier lieu, la modélisation chimique est décrite. Puis le modèle est appliqué aux expériences de [Planel 02] puis [El Hachem 12a]. Une attention particulière est portée sur les effets de l'environnement et de la composition dans la cinétique d'expansion et de dégradation du matériau.

9.1.1 Modélisation chimique

La modélisation chimique se concentre sur la variation des quatre espèces constituant l'ettringite : le calcium Ca^{2+} , les sulfates SO_4^{2-} , les aluminates $Al(OH)_4^-$ et les ions hydroxydes OH^- . Les concentrations des ions dépendent des espèces solides majoritaires (cf. sections 1.1 et 3.2.1.1) :

- la portlandite $Ca(OH)_2$: impactant la quantité de calcium et d'ions hydroxydes,
- la katoïte $Ca_3Al_2(OH)_4$: impactant principalement la quantité d'aluminate en solution,
- l'ettringite $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$: phase sulfatée principale obtenue par le modèle d'hydratation et phase motrice du modèle de pression.

Contrairement aux simulations effectuées dans la littérature (cf. section 3.2.1.1), la dissolution des C-S-H et la précipitation du gypse ne sont pas pris en compte. Les C-S-H sont stables et ont un faible impact sur la cinétique de dégradation d'une attaque de sulfate de sodium [Planel 02]. Le gypse n'a pas de rôle sur le gonflement estimé par le modèle de pression. De plus, pour de faibles chargements en sulfates, il n'a pas été observé de précipitation de gypse avec notre modèle (remarque partagée

par [Barbarulo 02]).

Les réactions aqueuses n'ont pas été modélisées. Comme indiqué dans la section 8.3.1.3, imposer l'électroneutralité permet de prendre en compte l'influence des ions et particulièrement des alcalins sur l'équilibre de précipitation. L'équation d'électroneutralité est imposée sur les ions hydroxydes. Les ions hydroxydes sont présents en grande quantité au sein de la solution porale et ne sont pas un réactif limitant majeur de la précipitation d'ettringite.

La modélisation chimique de la Réaction Sulfatique Interne (cf. section 9.2.1) est basée sur les modèles de sorption des ions sulfates par les C-S-H.

Les réactions de sorption des ions sulfates par les C-S-H, importantes en RSIc, n'ont pas été prises en compte dans la modélisation de la RSE : à la suite de [Barbarulo 02], il est considéré que l'effet de sorption des sulfates est négligeable pour un milieu à faible dosage en sulfate de sodium (cf. section 3.2.1.1).

L'ensemble des hypothèses de modélisation permet de limiter le nombre de variables ainsi que le temps de calcul, sans dégrader la représentativité.

9.1.2 Étude d'un chargement chimique latéral : expérience de [Planel 02]

[Planel 02] s'est intéressé à l'étude de la dégradation et de la déformation d'éprouvettes de pâte de ciment de dimension $15 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, soumises à un chargement chimique unilatéral de 0.015 mol.L^{-1} de sulfate de sodium, Na_2SO_4 (cf. Figure 9.1). Les pâtes de ciments ont des rapports e/c de 0.4 et 0.6. On s'intéresse ici à l'éprouvette avec un rapport e/c de 0.4.

La composition chimique du clinker et la formule de Bogue associée ainsi que les caractéristiques du matériau sont indiquées dans le Tableau 9.1. Le module d'Young statique provient des paramètres d'entrée des simulations effectuées par [Planel 02].

Composition du clinker							
<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>SO₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>K₂O</i>
64.44	20.42	5.21	1.07	3.68	0.89	2.33	1.14
Composition du clinker Bogue							
<i>C₃S</i>		<i>C₂S</i>		<i>C₃A</i>		<i>C₄AF</i>	
58.4		14.5		9.9		7.1	
Propriétés mécaniques							
$E_{pdc}^{dyn} \text{ [GPa]}$		$E_{pdc} \text{ [GPa]}$		$\phi_{pdc} \text{ [%]}$		$D_{pdc} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$	
20		18		26		[4.3×10^{-13} , 2.3×10^{-12}]	

Tableau 9.1: Composition du ciment fournie pour la simulation RSE [Planel 02].

L'estimation de la microstructure est effectuée à l'aide de la composition obtenue par la formule de Bogue. La composition ainsi que les paramètres poro-élastiques et diffusifs sont donnés dans le Tableau 9.2. Le module d'Young estimé est proche de celui de [Planel 02]. La porosité et le coefficient de diffusion sont légèrement surestimés.

Composition de la pâte de ciment					
C-S-H	Portlandite	Ettringite	Katoïte	Calcite	Porosité
Concentration [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)					
21.45	26.05	0.92	2.3	2.49	–
Fraction volumique					
0.189	0.369	0.144	0.072	0.02	0.3
Coefficient volumique					
E_{pdc} [GPa]	ν [-]	b_{pdc} [-]	N_{pdc} [MPa]	D_{pdc} [$m^2.s^{-1}$]	φ_{ett}^0 [-]
17.92	0.248	0.386	143	7.64×10^{-12}	0.21

Tableau 9.2: Estimation de la microstructure et du module d'Young pour la simulation RSE.

Les paramètres cohésifs sont les paramètres de la matrice indiqués dans le Tableau 7.6. Aucune sollicitation mécanique n'est appliquée et, pour des raisons de symétrie, un

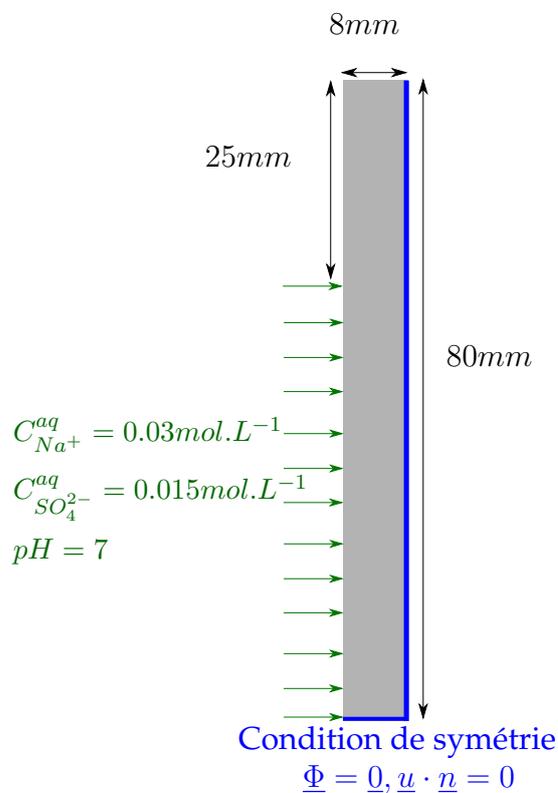


Figure 9.1: Représentation schématique des conditions aux limites chimiques et mécaniques appliquées au système pour la simulation RSE [Planel 02].

quart de l'éprouvette est modélisé (cf. Figure 9.1) et l'hypothèse des déformations planes est appliquée. Le choix de l'hypothèse des déformations planes a été pris étant donné que l'épaisseur de l'éprouvette est plus importante que la zone attaquée et que le chargement chimique étant unilatéral aucune sollicitation n'est appliquée perpendiculairement au plan de coupe. Cette hypothèse peut néanmoins être trop importante et induire des contraintes importantes par des déformations empêchées.

Le chargement chimique est appliqué sur une partie de la frontière gauche de l'éprouvette et est unidirectionnel. Le sulfate de sodium est supposé se dissoudre totalement. Les conditions aux limites chimiques sont des concentrations imposées de 0.030 mol.L^{-1} de Na^+ et de 0.015 mol.L^{-1} de SO_4^{2-} . Le pH de la solution d'attaque

est de 7 et une concentration de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ est imposée pour les hydroxydes. Les concentrations des autres composants sont imposées nulles.

Les gonflements proches des frontières entraînent un écaillage précoce : le chargement est équivalent à un choc thermique localisé sur les premiers millimètres de l'éprouvette. Ainsi, comme dans les travaux de [Bichet 17] en thermomécanique, une zone d'exclusion de fissure est imposée sur les premiers éléments finis évitant une sur-fissuration du matériau. La zone d'exclusion est caractérisée par des propriétés cohésives élevées.

Le calcul est effectué sur 16 processeurs avec un pas de temps chimique de 1 min et un pas de temps mécanique de 10^{-7} min (le paramètre de pas de temps chimique a vaut 10^7 , voir section 6.3.2).

Le profil chimique sur les trois premiers millimètres de la surface d'attaque est tracé sur la Figure 9.2. La dissolution de la phase aluminates par l'ettringite est bien modélisée. De plus, la portlandite se dissout par différentiel de concentration en ions hydroxydes et calcium entre la solution interstitielle et la solution d'attaque. La porosité n'est pas spatialement linéaire au sein du matériau et évolue, comme attendu, en fonction des différentes phases solides, ce qui impacte la fraction volumique d'ettringite : $\varphi_{ett} = C_{ett}^{sol} \nu_{ett} \phi$.

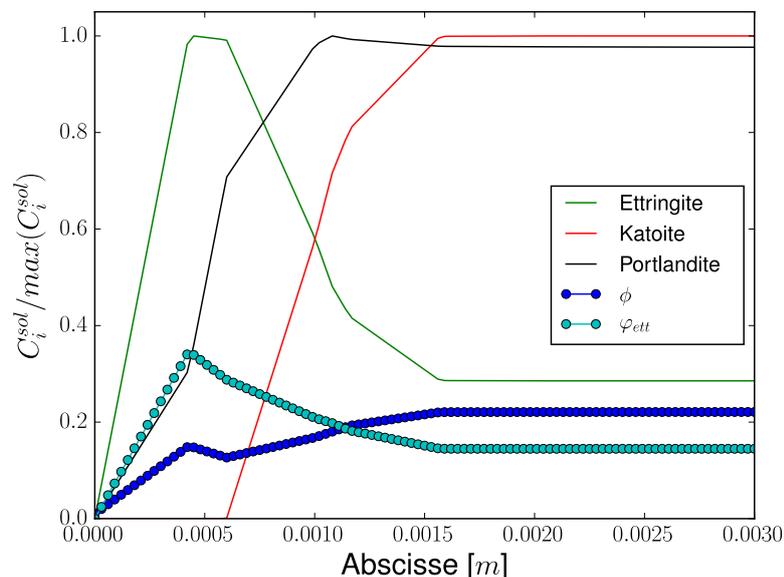


Figure 9.2: Profil des concentrations au sein du matériau. L'abscisse 0 représente la zone où les conditions aux limites chimiques sont imposées.

Le faciès de rupture est représenté sur la Figure 9.3 a). Quatre étapes sont tracées :

- étape 1 : une première fissure s'initie par un différentiel de contraintes entre la zone attaquée et la zone saine,
- étape 2 : la fissure se propage ensuite vers le cœur de l'éprouvette,
- étape 3 : une fissuration parallèle au front d'attaque s'initie puis une deuxième fissure se propage vers le centre de l'éprouvette,

- étape 4 : la fissuration parallèle se propage et plusieurs fissures s'initient et se propagent vers le centre l'éprouvette avec un angle d'environ 45° .

Ces différentes observations ont été décrites par [Planel 02] et [Bary 08a]. Notons qu'une fissure partant du centre de l'éprouvette et se propageant vers la partie non attaquée est obtenue. Cette fissure n'est ni visible dans les simulations de [Bary 08a] ni dans les observations expérimentales de [Planel 02]. Les Figures 9.3 b) et c) sont les images expérimentales de l'éprouvette pour différents temps. Une sur-fissuration prédite par notre étude est observée. De même, les simulations de [Bary 14] sur des éprouvettes de mortier subissant le même type de chargement chimique sont sur-fissurées. D'après les auteurs, la sur-fissuration serait la conséquence d'une sur-estimation de la précipitation d'ettringite et des gonflements locaux impactant l'équilibre de précipitation de l'ettringite et diminuant la valeur du gonflement local. Cette explication est en accord avec l'expression théorique du potentiel chimique du solide exprimée dans la section 5.3.2.1. Le potentiel du solide évoluant avec les gonflements locaux, l'équilibre de précipitation de l'ettringite est modifié. Une amélioration du modèle serait d'affiner le couplage chimie mécanique. De plus, une simulation en contrainte plane ou en trois dimensions permettrait d'améliorer la modélisation des conditions de bords libres et pourrait réduire la sur-fissuration observée.

Cette simulation montre les capacités du modèle à prédire un écaillage par attaque chimique et une fissuration à cœur par gonflement chimio-mécanique différencié. La fissuration s'amorce presque à la zone de transition entre la surface attaquée et non attaquée, soulignant une bonne prise en compte des effets de cisaillement mécanique.

9.1.3 Effet de la composition du mortier

[El Hachem 12a] se sont intéressés à l'impact de la composition du mortier sur la cinétique de gonflement et de dégradation d'éprouvettes de mortier de dimension $20 \times 20 \times 160 \text{ mm}^3$. Ces travaux expérimentaux ont mis en avant deux effets :

1. une augmentation du rapport eau sur ciment e/c entraîne l'augmentation de la cinétique d'expansion,
2. l'expansion et la densité de fissures diminuent avec la fraction de C_3A présente dans le clinker.

Ces observations sont partagées par plusieurs auteurs [Ouyang 88] [Whittaker 15] (cf. chapitre 2). La composition des mortiers utilisés est indiquée dans le Tableau 9.3. Trois mortiers sont étudiés : le mortier $M1$ avec un rapport e/c de 0.6, le mortier $M2$ le même clinker que $M1$ mais un rapport e/c de 0.45 et le mortier $M3$ est pauvre en C_3A avec un rapport e/c de 0.45.

La fraction volumique de sable est supposée être de 0.54 et la fraction volumique d'ITZ est obtenue par la formule de [Garboczi 97a] (cf. 7.2.2). La granulométrie du sable est comprise entre 0 et 2 mm de diamètre. En l'absence d'informations

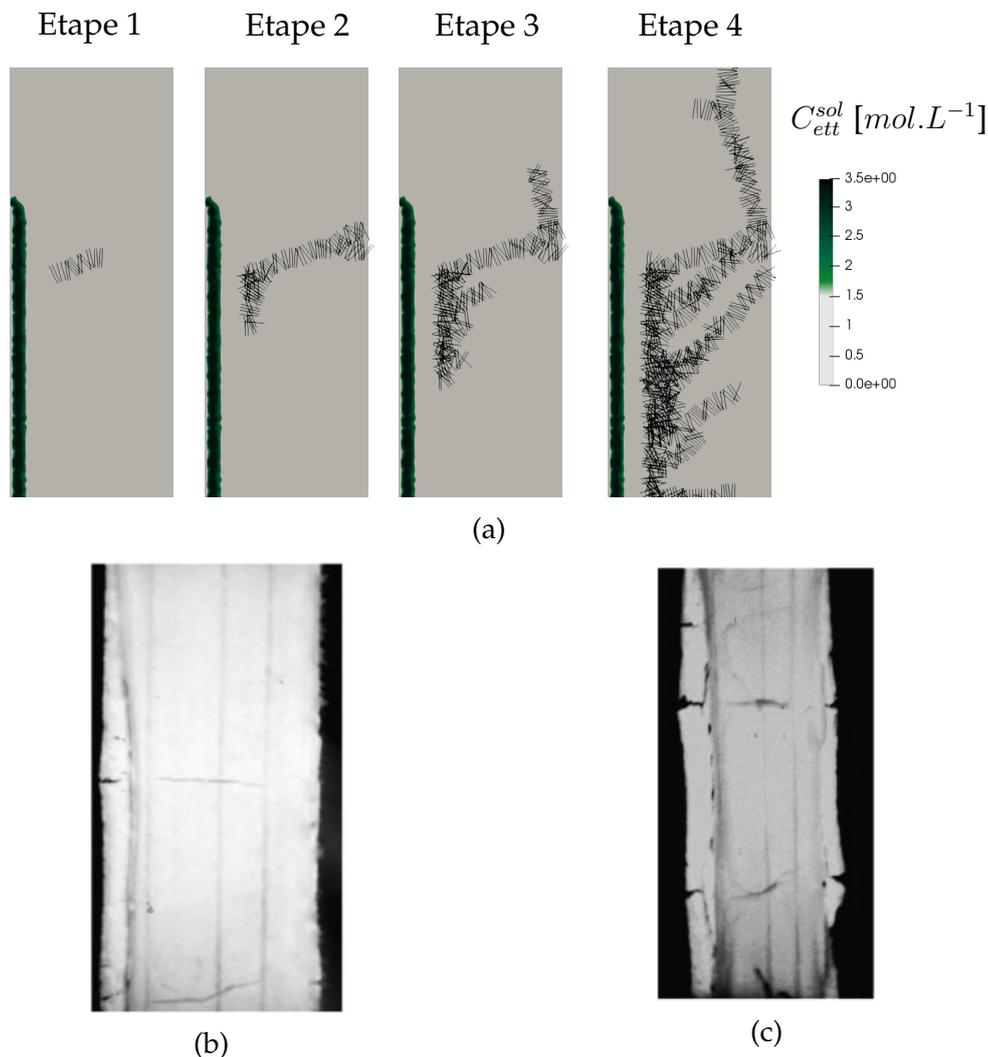


Figure 9.3: Faciès de rupture : a) simulé à différentes étapes, b) expérimental à 30 jours [Bary 08a] et c) à 40 jours [Bary 08a].

complémentaires, la courbe granulométrie standard du sable donnée dans [Larbi 13] est utilisée (cf. Figure 9.4 a). Une fraction volumique d'ITZ de 0.2 est estimée pour une épaisseur choisie de $20\mu m$. Les propriétés poro-mécaniques du mortier sont estimées à partir des propriétés de la pâte de ciment (cf. section 7.5.1.1). Pour cette application, le rapport de module d'Young E_{itz}/E_{pdc} est de 0.45 et le rapport porosité de ϕ_{itz}/ϕ_{pdc} est de 1.5. Les paramètres utilisés sont indiqués dans les Tableaux E.1, E.2 et E.3 de l'annexe E. Les concentrations de katoïte, réactif limitant de la RSE, sont proches entre le M1 et le M3 alors que ce dernier mortier a peu gonflé. Les paramètres poro-élastiques hormis le coefficient de Biot, ont des valeurs relativement proches et la différence est inférieure à l'écart type issu des incertitudes des paramètres de l'ITZ (cf. 8.1.1.2). La fraction volumique d'ettringite seuil φ_{ett}^0 vaut 0.2 pour chaque mortier. L'impact de ce facteur sur le faciès de rupture est étudié dans la suite.

Les éprouvettes carrés en déformations planes sont entièrement plongées dans une solution de concentration massique de $3g.L^{-1}$ de sulfate de sodium Na_2SO_4 et de $pH = 7.5$. Un quart de l'éprouvette est modélisé. Les conditions aux limites chimiques sont des concentrations imposées sur le contour du domaine et des conditions de symétrie

Nom	e/c	Composition du clinker					σ_T [Mpa]
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_aSO_4	
M1	0.6	65.2	9.3	9.9	5.5	6.1	7.9
M2	0.45	65.2	9.3	9.9	5.5	6.1	10.1
M3	0.45	67.5	10.2	2.2	13.7	4.4	10.2

Tableau 9.3: Composition du clinker utilisé dans les travaux expérimentaux de [El Hachem 12a] dont la composition du clinker par la formule de Bogue provient de [Miura 15].

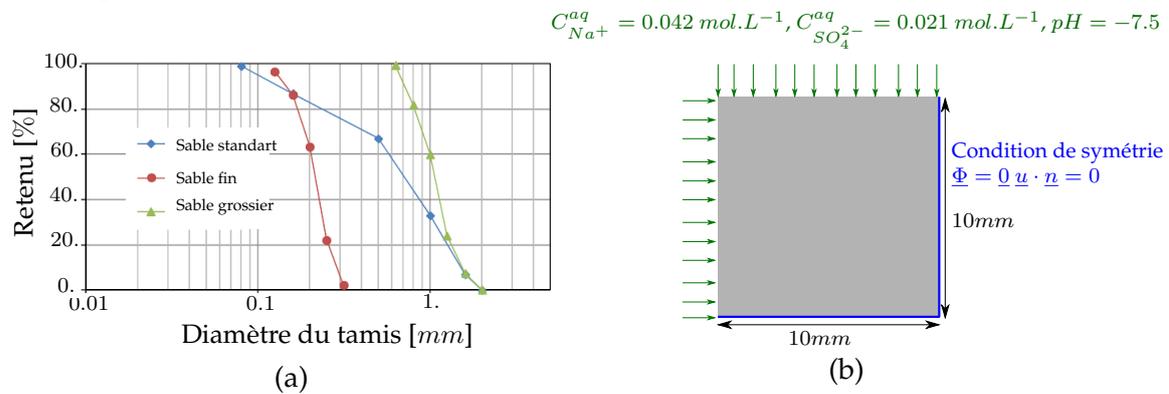


Figure 9.4: a) Granulométrie de [Larbi 13] utilisée pour estimer la fraction volumique d'ITZ et b) représentation schématique des conditions de simulation. 1/4 de l'éprouvette est représenté.

sont appliquées. Aucune sollicitation mécanique n'est imposée. La concentration en sulfate de sodium¹ valant $0.02112 \text{ mol.L}^{-1}$, des concentrations de sodium (Na^+) de $0.04224 \text{ mol.L}^{-1}$ et de sulfate (SO_4^{2-}) de $0.02112 \text{ mol.L}^{-1}$ sont imposées (cf. Figure 9.4 b). Pour les autres espèces chimiques, les concentrations sont imposées nulles au sein de la solution d'attaque, considérée comme renouvelée dans un milieu infini.

Le faciès de rupture obtenu est donné sur la Figure 9.5, et est relativement proche de celui observé expérimentalement. Des fissures circonférentielles sont obtenues. Les simulations ne prédisent pas la fissuration proche du cœur de l'éprouvette. Cependant, ce phénomène est observé pour des simulations d'éprouvettes de petites tailles (cf. section 9.1.7). Ces fissures sont dues à des effets de gonflements différentiels dans la structure. L'hypothèse d'une représentation bidimensionnelle n'est peut-être pas adaptée pour décrire l'effet escompté.

La concentration maximum d'ettringite varie et dépend des éprouvettes de mortier due à la quantité de katoïte initiale. Les éprouvettes M1 et M3 ont des valeurs maximum similaires de concentration d'ettringite. La différence dans la réponse macroscopique est due principalement à la contrainte seuil à rupture qui est plus faible pour le mortier M1.

Le modèle montre ici ses capacités à prendre en compte les aspects matériaux et structures complexes.

Dans la suite, l'étude est consacrée à l'impact de la microstructure sur la cinétique

1. La masse molaire de sulfates de sodium vaut $142.04 \text{ g.mol}^{-1}$

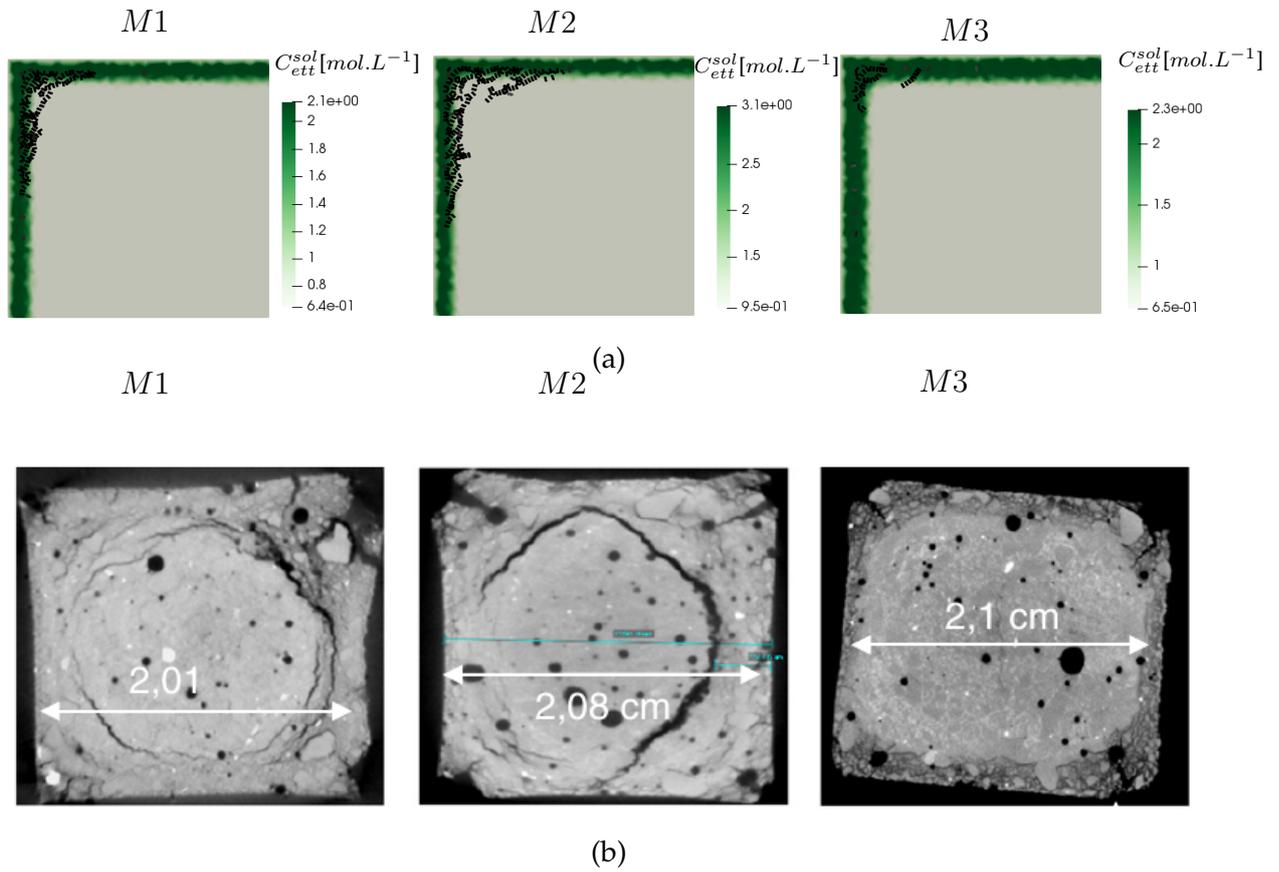


Figure 9.5: Faciès de rupture : a) simulé, b) expérimental [El Hachem 12a].

de gonflement. Pour ce faire, l'évolution de la trace du tenseur de déformation effectif en fonction du temps est tracée sur la Figure 9.6. Le tenseur homogénéisé est obtenu par la formule suivante :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^g = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \underline{\underline{\varepsilon}} d\Omega \quad (9.1)$$

Les tendances obtenues sont en accord avec les observations expérimentales : la diminution du rapport e/c accélère le processus de dégradation et de gonflement pour un mortier composé de C_3A . Le mortier ayant un faible pourcentage en C_3A est très peu endommagé. Notons que le modèle sur-estime la cinétique de gonflement. Une expérience dédiée permettrait une validation quantitative. Du point de vue de la sûreté nucléaire, l'approche est conservatrice.

La Figure 9.6 b) indique l'évolution de la densité de fissure en fonction de la trace du tenseur homogénéisé. La densité de fissure ρ^c est obtenue par la formule proposée par [Budiansky 76] :

$$\rho^c = \frac{8M^c l_{crack}^2}{\pi^3} \quad (9.2)$$

où $M^c \in \mathbb{N}$ est le nombre de fissures par unité de surface (ici la surface du domaine) et $l_{crack} \in \mathbb{R}$ est la longueur bidimensionnelle d'une fissure. Notons que cette formule repose sur l'hypothèse d'une distribution aléatoire de fissures de mêmes longueurs.

La valeur seuil de fissuration macroscopique dépend de la composition et non nécessairement de la valeur de contraintes à rupture locales. Le mortier $M2$ atteint

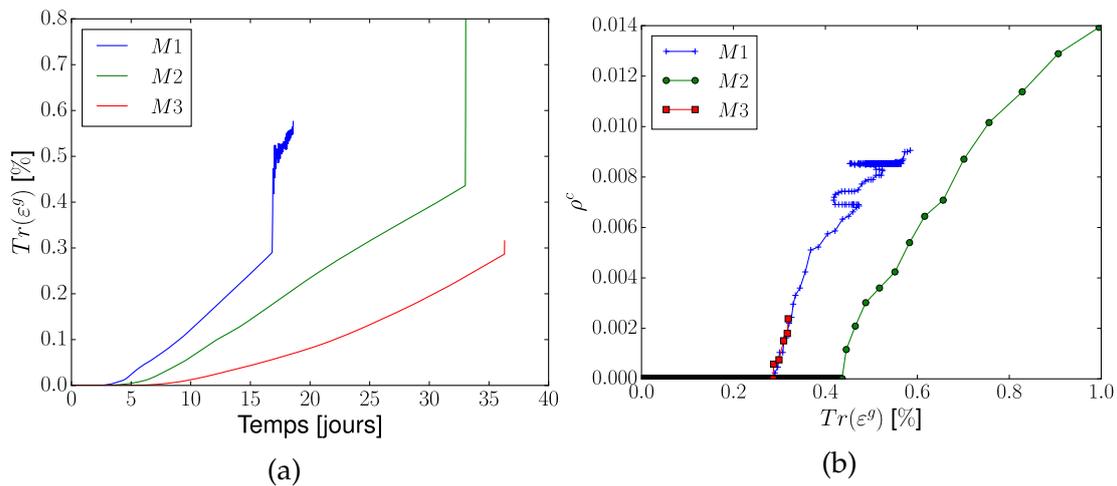


Figure 9.6: Effet de la composition sur la RSE : a) effet de la composition sur la cinétique de gonflement et b) effet de la composition sur la dégradation.

des valeurs des contraintes et d'énergies à rupture locales égales à celles du mortier $M3$, cependant sa valeur seuil de fissuration macroscopique en fonction du gonflement homogénéisé est similaire au mortier $M1$.

Les oscillations sur les courbes de la Figure 9.6 du matériau $M1$ sont dues à la vitesse de chargement chimio-mécanique calculées. Cette dernière augmente avec le rapport e/c étant donné que le coefficient de diffusion et les paramètres poro-élastiques sont plus importants pour ce matériau. Les tendances restent cependant correctes.

Par la suite, l'ensemble des applications sur la Réaction Sulfatique Externe sont basées sur cette étude (composition du mortier, conditions limites appliquées). Certains paramètres sont modifiés afin d'étudier les tendances obtenues par le modèle chimio-mécanique.

9.1.4 Effet de la visco-élasticité de la pâte de ciment

Les modèles visco-poro-élastiques et poro-élastiques pour les mortiers $M1$ et $M3$ sont comparés. Les paramètres visco-élastiques sont donnés dans le Tableau 9.4. Seuls les termes hydrostatiques des tenseurs visco-élastiques de Maxwell sont estimés car le chargement mécanique est issu d'un gonflement isotrope interne.

Mortier	Module de Young E [GPa]	Coefficient de Poisson ν [-]	Module d'Young Maxwell E_M [GPa]	Module d'Young visqueux Maxwell V_M [GPa.s]
$M1$	20.73	0.147	5.18	21.5
$M3$	23.59	0.157	5.88	24.47

Tableau 9.4: Paramètres visco-élastiques.

La Figure 9.7 montre les cinétiques de gonflement macroscopique en fonction du temps virtuel dans le cas de calculs poro-élastiques et visco-poro-élastiques.

Les phénomènes de viscosité sont bien modélisés. La déformation macroscopique est plus importante et la déformation à rupture est plus élevée pour le modèle visco-élastique. Les tendances sont correctes et le modèle visco-élastique prend bien en compte l'effet de la composition sur la cinétique de gonflement.

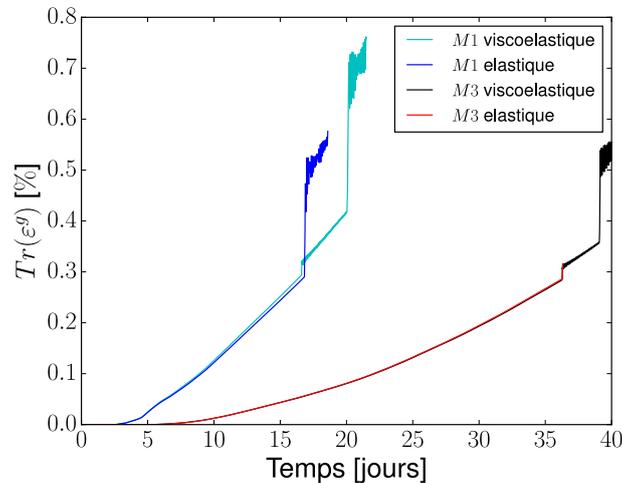


Figure 9.7: Impact de la visco-élasticité sur les cinétiques de gonflement et de fissuration pour le mortier $M1$ (vert élastique et bleu visco-élastique) $M2$ (turquoise élastique et rouge visco-élastique).

Néanmoins, l'influence des termes visqueux sur la cinétique de dégradation semble moins marquée que dans les simulations effectuées par [Briffaut 13] [Giorla 15] où le faciès de rupture et les déplacements estimés diminuent fortement avec la prise en compte des phénomènes visqueux. Dans nos simulations, les faciès de rupture sont similaires aux simulations effectuées avec le modèle poro-élastique volumique.

Une amélioration du modèle et de l'estimation des propriétés visco-élastique par des modèles d'homogénéisation analytique [Le 11] [Honorio 16] permettraient d'affiner la prise en compte des phénomènes visqueux. De plus, des études couplant les modèles de zones cohésives aux modèles volumiques visco-élastiques n'ont pas été au préalable étudiées par l'équipe du MIST. Une étude dédiée devrait être effectuée afin de bien vérifier la bonne modélisation des phénomènes de fluage tertiaire par ces modèles.

Par la suite, **les études RSE sont effectuées avec un modèle de comportement volumique poro-élastique (la fissuration est toujours modélisée).**

9.1.5 Effet de la fraction volumique seuil et limite du modèle

La fraction volumique seuil d'ettringite est le seul coefficient ne pouvant être estimé à partir de la microstructure. Dans cette étude, nous nous intéressons à l'impact de ce coefficient sur la cinétique de gonflement.

Deux simulations avec des coefficients φ_{ett}^0 de 0.17 et de 0.25 sont comparées. La modification de ce paramètre influe sur la cinétique de l'expansion macroscopique (cf. Figure 9.8). Ce paramètre reste difficile à estimer : l'expansion mesurée dépend des

effets physiques couplés (diffusion, réponse mécanique) et des effets de structure dus au phénomène de gonflement différentiel entre le bord et le centre de l'éprouvette.

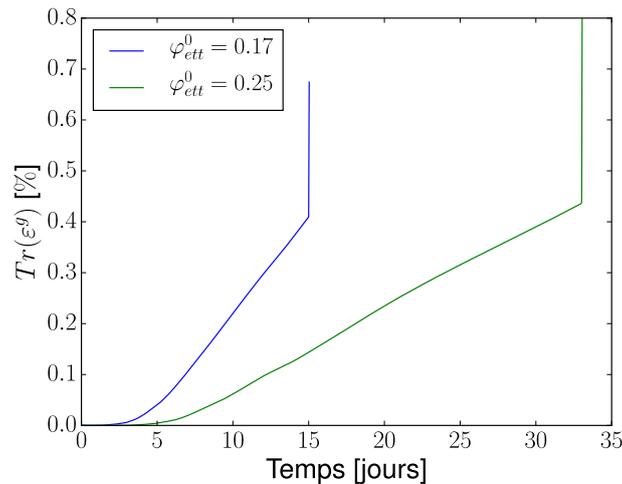


Figure 9.8: Impact de la fraction volumique seuil sur la cinétique de gonflement.

9.1.6 Effet des conditions chimiques

[El Hachem 12b] ont étudié l'effet de la concentration massique en sulfate de sodium sur la cinétique de gonflement d'éprouvettes de béton. Ils ont remarqué que la cinétique d'expansion mesurée était accélérée avec la concentration, sans que cette dernière n'influe sur le maximum d'expansion.

L'effet de la concentration en sulfate de sodium est étudiée sur le mortier *M2*. Les simulations ont été effectuées pour la même concentration en sulfate de sodium que dans [El Hachem 12b] :

- $C_{Na_2SO_4}^{aq} = 3g.L^{-1} : C_{Na^+}^{aq} = 0.04224 mol.L^{-1}, C_{SO_4^{2-}}^{aq} = 0.02112 mol.L^{-1},$
- $C_{Na_2SO_4}^{aq} = 10g.L^{-1} : C_{Na^+}^{aq} = 0.1408 mol.L^{-1}, C_{SO_4^{2-}}^{aq} = 0.0704 mol.L^{-1},$
- $C_{Na_2SO_4}^{aq} = 30g.L^{-1} : C_{Na^+}^{aq} = 0.4224 mol.L^{-1}, C_{SO_4^{2-}}^{aq} = 0.2112 mol.L^{-1}$

Le profil de concentration en ettringite et les cinétiques de gonflement sont donnés sur la Figure 9.9 b) et montrent des tendances en accord avec les résultats expérimentaux. L'effet d'accélération du processus de dégradation est bien dû à une accélération du transport réactif et non à la précipitation du gypse non prise en compte dans le modèle poro-mécanique. Ainsi, les résultats de simulation sont en désaccord avec l'analyse bibliographique de [Whittaker 15] et mettent en avant **l'effet dominant de la cinétique du transport réactif**. La Figure 9.9 a) montre le profil de concentration d'ettringite pour 1 jour. La précipitation de l'ettringite est plus étendue au sein du matériau pour un chargement chimique plus élevé. La quantité maximum d'ettringite ne dépend que des conditions aux limites et dépend uniquement de la quantité de katoïte au sein du matériau. Ce résultat est en accord avec les travaux de [Lotenbach 10] [Yu 13].

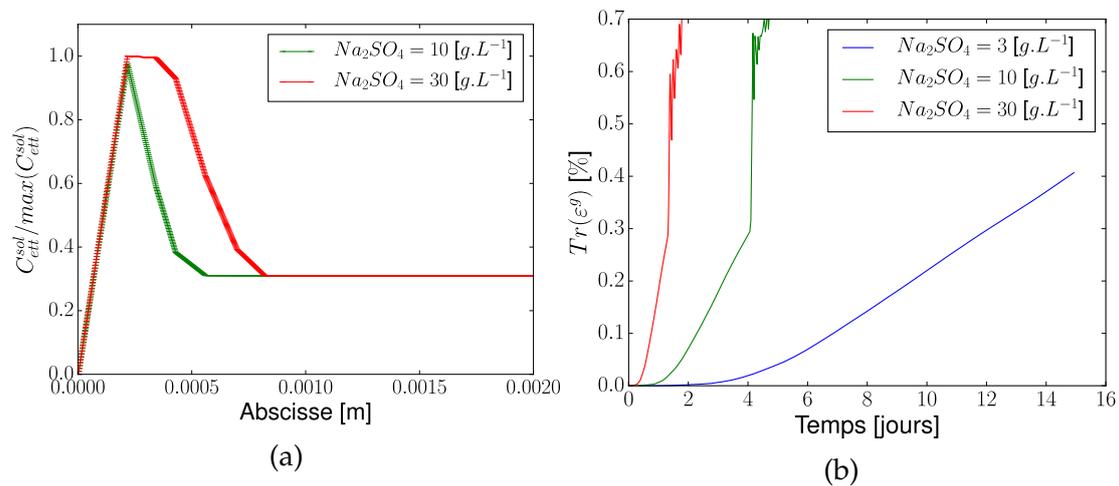


Figure 9.9: Effet des conditions aux limites sur la cinétique de dégradation : a) profil de concentration en ettringite (à 1 jours) et b) cinétique de gonflement.

9.1.7 Effet de la taille des échantillons

[El Hachem 12b] ont mis en évidence que la cinétique de gonflement augmente lorsque la taille des échantillons diminue. Les simulations sont effectuées sur le mortier *M2* et un quart d'une éprouvette $10 \times 10 \times 160 \text{ mm}^3$ est modélisé. L'hypothèse des déformations planes est appliquée selon la plus grande dimension. Les simulations sont comparées à celle de la section 9.1.3. Les Figures 9.10 a) et b) représentent respectivement le gonflement homogénéisé des éprouvettes et la déformation sur le bord gauche de l'éprouvette. L'effet de la taille est bien pris en compte dans la cinétique de gonflement pour les deux mesures d'expansions. Les effets observés sur la déformation homogénéisée sont en accord avec les déformations des bords des éprouvettes mesurées. La principale différence entre les deux éprouvettes est le seuil de fissuration (Figure 9.10 c). Comme indiqué par [El Hachem 12b], la fraction entre la zone attaquée et la zone saine diminue avec la taille de l'échantillon impactant la cinétique de dégradation et l'expansion macroscopique estimées.

Enfin la Figure 9.10 d) montre le faciès de rupture de l'éprouvette $10 \times 10 \times 160 \text{ mm}^3$. Le faciès est en accord avec les résultats expérimentaux [El Hachem 12a] et est proche de ceux observés pour des éprouvettes de plus grandes dimensions $20 \times 20 \times 160$ (cf. Figure 9.5).

9.1.8 Effet de la pression et de la diffusion au sein des fissures

Les simulations sont effectuées sur l'éprouvette $10 \times 10 \times 160 \text{ mm}^3$ basées sur les conditions de simulations expliquées dans la section 9.1.3.

9.1.8.1 Effet des conditions aux limites

Dans le cas où les conditions de non-endommagement sont imposées sur le bord des éprouvettes, il n'a pas été remarqué d'effet de la diffusion et de la pression

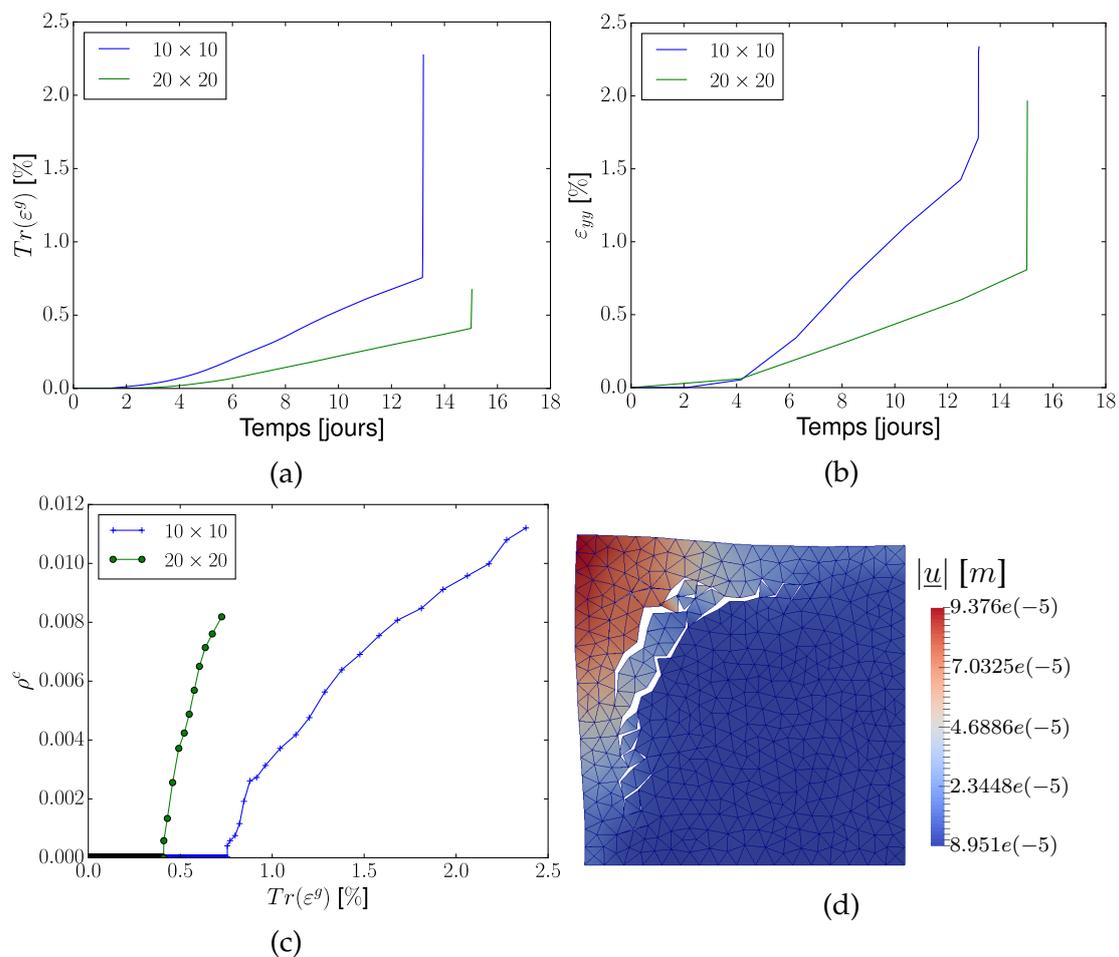


Figure 9.10: Effet de la taille sur la cinétique de gonflement : a) cinétique de gonflement, b) cinétique des déformations sur le bord gauche du domaine, c) évolution de la densité de fissure en fonction du gonflement et d) champ de déplacement au sein de l'éprouvette (à 12 jours).

au sein des fissures sur la cinétique de gonflement et sur le faciès de rupture. En effet, la RSE étant une réaction localisée sur les frontières du domaine, le fait de ne pas considérer l'endommagement des premiers éléments finis limite l'avancement du front de dégradation. Ainsi, afin de pouvoir modéliser correctement les conséquences de la fissuration au sein du matériau, il est nécessaire de considérer les fissures débouchantes.

9.1.8.2 Effet du transport au sein des fissures

Une simulation prenant en compte la diffusion et la pression au sein des fissures a été comparée à une simulation prenant en compte uniquement la pression. Les faciès de rupture diffèrent entre les deux simulations (Figure 9.11 a)). La fissuration sur le bord supérieur du domaine modifie la cinétique de dégradation. Ces simulations mettent en évidence que **la diffusion au sein des fissures entraîne une localisation des gonflements** et donc modifie la réponse globale du système (Figure 9.11 b)).

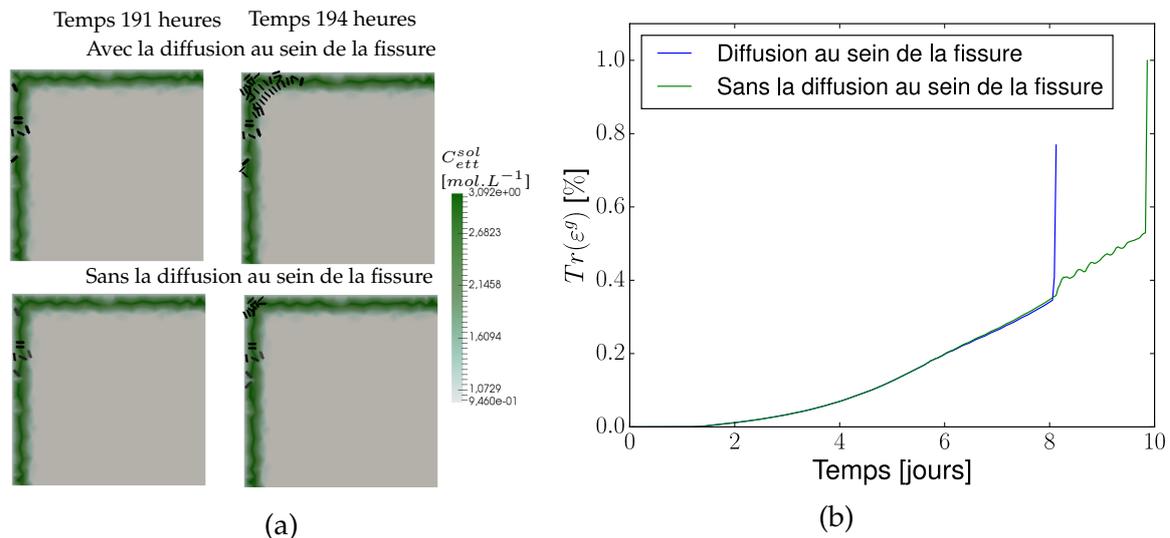


Figure 9.11: Effet de la modélisation de la diffusion au sein des fissures : a) évolution du faciès de fissuration et b) cinétique de gonflement.

9.1.9 Conclusion des études sur la Réaction Sulfatique Externe

La validation du modèle a été effectuée par l'étude de la Réaction Sulfatique Externe. Le modèle permet d'obtenir, pour différents types de chargement, le faciès de rupture observé expérimentalement. De plus, les différents effets sur la cinétique d'expansion et de dégradation sont obtenus : l'effet de la composition, l'effet des conditions aux limites et l'effet de la taille des échantillons. Le faible impact de la partie visco-élastique sur la cinétique de dégradation des éprouvettes a été mis en évidence. Cette dernière étude devrait être affinée par une estimation plus pertinente des paramètres visco-élastiques. La diffusion au sein des fissures impacte la cinétique de gonflement uniquement dans le cas où les fissures sont débouchantes.

9.2 Réaction Sulfatique Interne

Les tendances obtenues pour la Réaction Sulfatique Interne sont étudiées. La réaction est caractérisée par une chimie complexe à identifier et à modéliser. À notre connaissance, il n'existe pas de modélisation uniquement thermodynamique simulant les réactions au jeune âge et à long terme.

Une première approche basée sur une modélisation thermodynamique de la désorption des sulfates et sur la précipitation de l'ettringite secondaire est proposée. Une attention particulière est portée sur les effets de la diffusion au sein des fissures.

Les réactions au jeune âge ne sont pas modélisées. Une quantité initiale de sulfate sorbée est estimée à partir de la microstructure obtenue par le modèle d'hydratation.

L'ensemble des études effectuées sur la Réaction Sulfatique Interne prend en compte le transport au sein de la fissure.

9.2.1 Modélisation chimique

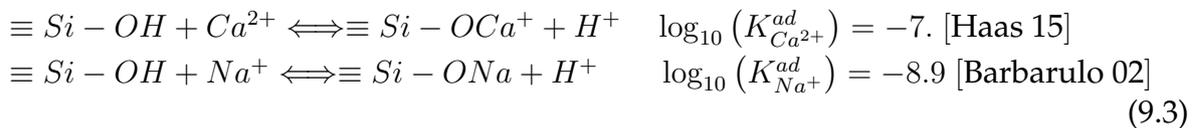
9.2.1.1 Hypothèse

La Réaction Sulfatique Interne dont l'origine est la pâte de ciment, notée RSIc, est caractérisée par la désorption des ions sulfates fixés sur les C-S-H [Morenon 17a] [Barbarulo 02] [Salgues 14] [Jabbour 18]. Les alcalins ont un double rôle dans la réaction. Au jeune âge, ils facilitent la sorption des ions sulfates [Divet 98] et à long terme leurs départs favorisent l'expansion du béton [Famy 01].

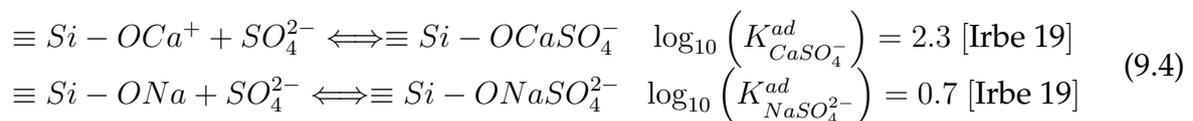
Les sites de surface des C-S-H sont les sites silanols ($\equiv Si - OH$) [Barbarulo 02] [Haas 15] [Irbe 19].

Les réactions de sorption s'effectuent par la déprotonation d'un site silanol par la perte d'un ion hydrogène H^+ . Le site disponible est remplacé par un cation.

Les réactions de complexation des ions calcium Ca^{2+} et sodium Na^+ sont représentées de la manière suivante :



[Irbe 19] proposent que les sites de complexation permettent l'adsorption des ions sulfates, dont les coefficients thermodynamiques sont estimés à partir des réactions aqueuses de sulfate de sodium $NaSO_4^-$ et de sulfate de calcium $CaSO_4$ présents dans la base de donnée CEMDATA18 [Lothenbach 19] :



Les quatre équations de sorption (9.3) et (9.4) sont écrites en fonction des ions hydroxydes et sont synthétisées en deux équations de sorption (cf. Tableau 9.5 et annexe E.2). Les concentrations des phases sulfates adsorbées sont dépendantes des ions principaux : calcium Ca^{2+} , sodium Na^+ , sulfate SO_4^{2-} et hydroxyde OH^- . Les concentrations dépendent aussi de la quantité de silanols $\equiv Si - OH$. D'après [Barbarulo 02], pour une mole de silicium dans une particule de C-S-H, il y a 0.25 moles de sites externes et 0.75 de sites internes. La concentration totale des sites est ainsi égale à la concentration de silicium au sein des C-S-H étant donné qu'il est considéré que les sulfates peuvent être adsorbés sur les sites internes et externes [Barbarulo 02] [Irbe 19].

Le modèle chimique de la RSIc considère les réactions suivantes :

- les réactions de précipitation/dissolution de la portlandite, de la katoïte et de l'ettringite (cf. Tableau 7.4),
- les réactions de sorption des sulfates par les C-S-H (cf. Tableau 9.5),
- l'électroneutralité, imposée sur l'ion hydroxyde.

Complexe	OH^-	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	$\equiv Si - OH$	$\log_{10}(K^{ad})$
$\equiv Si - OCaSO_4^-$	1.	1.	1.	0.	1.	9.3
$\equiv Si - ONaSO_4^{2-}$	1.	0.	1.	1.	1.	5.8

Tableau 9.5: Paramètres chimiques utilisés pour la modélisation de la RSIC.

9.2.1.2 Estimation de la microstructure

Les études proposées ici sur la RSIC traitent de l'expansion d'un béton mature. La microstructure initiale est estimée par deux calculs :

1. un calcul d'hydratation classique où les réactions de sorption ne sont pas prises en compte (cf. section 7.2.1),
2. un calcul thermodynamique chimique, en considérant la microstructure estimée par le calcul d'hydratation auquel l'ensemble des constituants de l'ettringite sont mis en solution, est effectué. Dans ce cas, les réactions de sorption sont considérées.

La quantité de sodium est estimée à partir de la quantité de sulfates de sodium équivalent :

$$C_{Na} = 2C_{Na_2O^{eq}} = 2(C_{Na_2O} + 0.685C_{K_2O}) \quad (9.5)$$

Cette hypothèse, utilisée par [Salgues 14] et [Sellier 18], permet d'estimer l'impact des ions potassium sur la précipitation d'ettringite tout en considérant une seule espèce d'alcalins.

Le fait d'effectuer le calcul en deux étapes permet de déterminer les évolutions de la porosité et des fractions volumiques dues à la dissolution de l'ettringite. Comme dans la microstructure de la section 9.2.2.1, la quantité d'ettringite dissoute est relativement faible.

9.2.2 Etude d'un mortier atteints de RSIC

L'impact de l'environnement chimique et la composition du mortier sont étudiés dans cette section. Les paramètres initiaux et les conditions limites sont tout d'abord présentés.

9.2.2.1 Estimation des paramètres initiaux

Les études RSIC sont effectuées sur les mortiers étudiés dans [Al Schamaa 16]. La composition du clinker est indiquée dans le Tableau 9.6. La composition chimique du clinker est utilisée et non la formule de Bogue afin de pouvoir mieux estimer la quantité de sodium équivalente.

Le sable a un diamètre moyen de $510\mu m$. La courbe granulométrique est tracée sur la Figure 9.12.

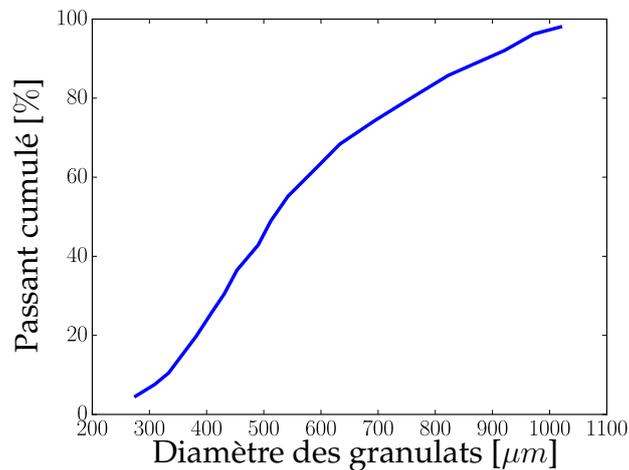


Figure 9.12: Courbe granulométrique du sable de diamètre moyen de $510\mu m$ [Al Schamaa 16].

e/c	Composition du clinker en pourcentage massique				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3	Na_2O^{eq}
0.37	19.19	5.03	62.68	3.39	0.77

Tableau 9.6: Composition du clinker des mortiers pour les simulations RSIC [Al Schamaa 16].

L'estimation par le calcul d'hydratation et des réactions de sorption de la composition de la pâte de ciment est donnée dans le Tableau 9.7.

Les coefficients de sorptions utilisés sont indiqués dans le Tableau 9.8. La quantité d'ettringite ne représente que 9% de la quantité finale, ce qui semble assez faible. Une modélisation plus fine des phénomènes de sorption avec la prise en compte des potentiels de surface ou une meilleure estimation des constantes de sorption permettrait probablement d'augmenter la quantité initialement adsorbée.

À partir de la courbe granulométrique, de la formule de Garbozci [Garbozci 97a] et en considérant une épaisseur d'ITZ de $20\mu m$, la fraction volumique d'ITZ est estimée à 0.18.

En considérant un rapport de module d'Young E_{itz}/E_{pdc} de 0.45, un rapport de coefficient de diffusion D_{itz}/D_{pdc} de 4 et un rapport de porosité de 1.5, les paramètres poro-élastiques et diffusifs du mortier sont estimés (Tableau 9.7).

La fraction volumique d'ettringite seuil à partir de laquelle les gonflements sont observés est relativement faible par rapport aux applications RSE : la quantité de sulfates initialement sorbée est faible.

Les pas de temps mécanique et chimique peuvent être plus élevés dans les applications RSIC que dans les applications RSE. L'augmentation des pas de temps est permis par le fait que la résolution chimique de la RSIC converge plus rapidement que la RSE : en RSIC, il n'y a pas de dissolution totale d'un solide.

Paramètres chimiques				
Composition de la pâte de ciment sans sorption				
C-S-H	Portlandite	Ettringite	Katoïte	Porosité du mortier
Concentration [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)				
24.8	38.92	1.07	0.877	–
Fraction volumique				
0.364	0.24	0.142	0.0236	0.188
Composition de la pâte de ciment avec sorption				
C-S-H	Portlandite	Ettringite	Katoïte	Porosité du mortier
Concentration [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)				
24.8	39.	0.973	0.975	–
Fraction volumique				
0.364	0.248	0.1327	0.0264	0.192
Concentration des espèces sorbées [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)				
$\equiv Si - OH$	$\equiv Si - OCaSO_4^-$	$\equiv Si - ONaSO_4^{2-}$		
24.8	6.8×10^{-3}	0.29		
Paramètres mécaniques				
Coefficients volumiques				
E_m [GPa]	ν [–]	b_m [–]	N_m [MPa]	φ_{ett}^0
23.63	0.23	0.346	61.9	0.138
Coefficients surfaciques				
σ_I [MPa]	w_I [$J.m^{-2}$]	R_n^0 [$Pa.m^{-1}$]	R_{ts}^0 [$Pa.m^{-1}$]	σ_I/σ_{II} $= w_I/w_{II}$
46.	20.	7.05×10^{14}	4.51×10^{14}	0.1
Paramètres diffusifs				
D_m [$m^2.s^{-1}$]	D^0 [$m^2.s^{-1}$]	e [μm]	$[u_{ref}]$ [μm]	
7.8×10^{-12}	10^{-9}	20	100	
Paramètres de simulation				
Longueur de maille	Pas de temps Δt^{mec}	Pas de chimique Δt^{ch}	θ	Nombre de processeurs
1.mm	$10^{-7} h$	1h	0.5	12

Tableau 9.7: Paramètres initiaux chimiques et mécaniques des études RSIC.

9.2.2.2 Conditions aux limites

Une éprouvette parallélépipédique $11cm \times 22cm$ plongée dans une eau déminéralisée de concentration en hydroxyde de sodium $NaOH$ de $10^{-7}mol.L^{-1}$ est étudiée. Un quart de l'éprouvette est modélisé et l'hypothèse des déformations planes est retenue. Des concentrations de $10^{-7} mol.L^{-1}$ en sodium et sulfates sont imposées sur le bord de domaine et aucune sollicitation mécanique n'est appliquée (cf. Figure 9.13). Une concentration nulle est imposée pour les autres ions.

Enfin, comme pour les études sur la RSE, une zone d'exclusion de fissure est imposée sur les premiers éléments finis du bord du domaine.

9.2.2.3 Impact des constantes de sorption sur l'équilibre thermodynamique de précipitation de l'ettringite

L'impact des constantes de sorption sur le modèle chimio-mécanique est présenté. Le coefficient d'adsorption du sulfate de calcium par les C-S-H est estimé à 9.3,

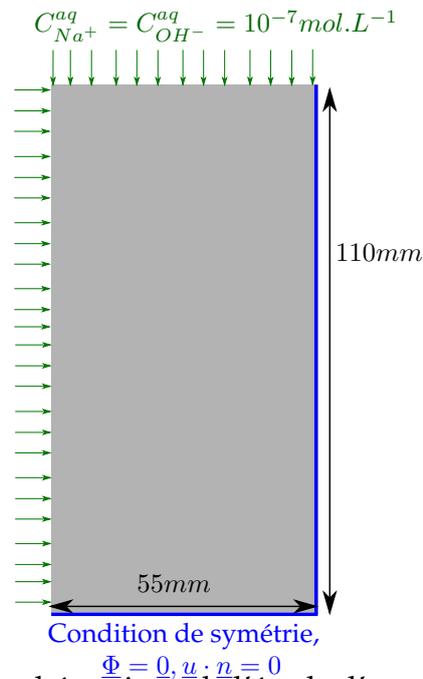


Figure 9.13: Représentation schématique de l'étude d'un mortier soumis à une Réaction Sulfatique Interne.

avec les constantes de [Irbe 19] et [Haas 15] et à 8.55 par [Barbarulo 02]. La teneur d'ettringite dans la microstructure est dépendante du coefficient de sorption du sulfate de calcium. Dans un système sans sodium, avec la constante de sorption de [Irbe 19], la microstructure ne contient pas d'ettringite alors qu'avec la constante de [Barbarulo 02] l'ettringite est la phase sulfatée majoritaire. Les résultats obtenus par le modèle de [Barbarulo 02] semblent plus réaliste. Une étude chimio-mécanique est par la suite effectuée afin d'évaluer la pertinence de ce paramètre dans la cinétique de gonflement d'une éprouvette de mortier. Pour ce faire, deux coefficients de sorption sont étudiés $\log_{10} \left(K_{CaSO_4}^{ad} \right) = 8.55$ et 7.3. L'endommagement des éprouvettes n'a pas été modélisé.

Les évolutions des profils des phases sulfatées en fonction de la teneur en alcalin en solution pour les deux valeurs de constante de sorption étudiées sont tracées sur les Figure 9.14 a) et b). Pour $\log_{10} \left(K_{CaSO_4}^{ad} \right) = 8.55$, l'ettringite admet la valeur maximum pour une teneur en sodium de 0.156 mol.L^{-1} et donc l'expansion obtenue sur le bord supérieur de l'éprouvette n'est pas strictement croissante. Ce résultat est en contradiction avec les résultats expérimentaux (cf. Figure 9.15 a).

Pour $\log_{10} \left(K_{CaSO_4}^{ad} \right) = 7.3$, les résultats obtenus semblent en meilleur accord avec la physique que nous souhaitons représenter. L'expansion de l'éprouvette de mortier en fonction du temps a bien une forme de type sigmoïde (Figure 9.15 b). **Cette constante de sorption est retenue dans la suite** et les coefficients des deux réactions de sorption sont résumés dans le Tableau 9.8.

Remarques :

La constante de sorption donnée par [Barbarulo 02] ne permet pas d'obtenir une expansion strictement croissante. Trois explications sont proposées :

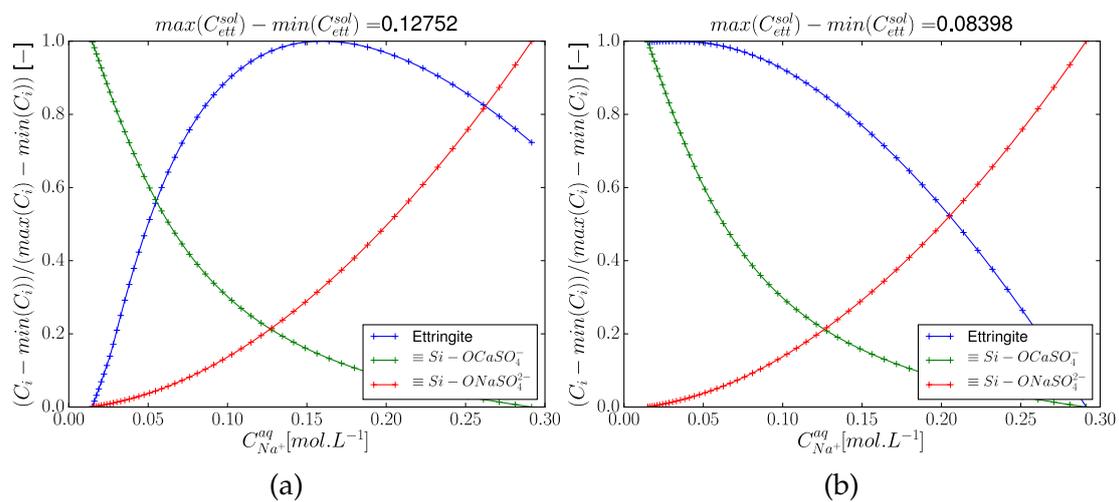


Figure 9.14: Évolution des phases sulfatées en fonction de la concentration de sodium en solution pour : a) $\log_{10}(K_{CaSO_4}^{ad}) = 8.55$ et b) $\log_{10}(K_{CaSO_4}^{ad}) = 7.3$.

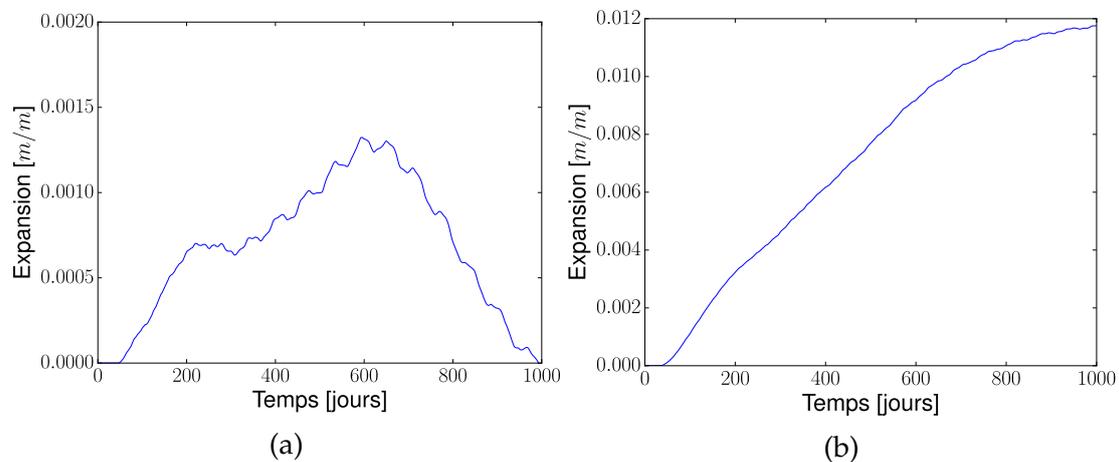


Figure 9.15: Impact des coefficients de sorption sur l'expansion en fonction du temps pour : a) $\log_{10}(K_{CaSO_4}^{ad}) = 8.55$ et b) $\log_{10}(K_{CaSO_4}^{ad}) = 7.3$.

1. le modèle de sorption est trop simpliste. En effet, le potentiel de charge des surfaces des C-S-H n'a pas été modélisé. Cet effet semble avoir de l'importance dans la modélisation des phénomènes de surface [Barbarulo 02] [Van der Lee 09] [Haas 15] [Irbe 19]. La cinétique de sorption peut aussi être dépendante de la cinétique chimique et non uniquement du phénomène de transport. Les expériences de [Divet 98] ont montré que la cinétique de désorption des ions sulfates est plus faible que la cinétique de sorption,
2. les coefficients donnés par [Barbarulo 02] [Haas 15] et [Irbe 19] ont été obtenus par analyse inverse. Les modèles et méthodes de résolution utilisés ici étant différents, la réponse globale doit l'être aussi. De plus, les travaux de [Tran 18] ont modélisé leur système en prenant une constante de sorption des sulfates de calcium valant 5.5. La valeur de la constante de sorption du complexe ne semble donc pas, actuellement, déterminée précisément,
3. dans le cas de la RSIC, le départ des ions sodium induit la précipitation

Complexe	OH^-	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	$\equiv Si-OH$	$\log_{10}(K^{ad})$
Coefficients initiaux						
$\equiv Si-OCaSO_4^-$	1.	1.	1.	0.	1.	9.3
$\equiv Si-ONaSO_4^{2-}$	1.	0.	1.	1.	1.	5.8
Coefficients modifiés						
$\equiv Si-OCaSO_4^-$	1.	1.	1.	0.	1.	7.3
$\equiv Si-ONaSO_4^{2-}$	1.	0.	1.	1.	1.	5.8

Tableau 9.8: Paramètres chimiques utilisés pour la RSIc.

de l'ettringite et l'expansion du matériau. Comme l'indique l'expression des potentiels proposée dans la section 5.3.2.1, de forts gonflements locaux peuvent modifier l'équilibre thermodynamique chimique.

9.2.2.4 Étude du gonflement d'une éprouvette de mortier

La simulation chimio-mécanique du gonflement d'une éprouvette de mortier est présentée. Les Figures 9.16 a) et b) indiquent les champs de concentration en ettringite et en sulfate de sodium sorbée. Le départ des alcalins entraîne bien la désorption du sulfate de sodium et la précipitation de l'ettringite. La concentration d'ettringite est plus importante au centre de l'éprouvette qu'au bord. Cet effet peut s'expliquer par la quantité de sulfates de calcium sorbée qui est plus grande à la frontière du domaine dû à la dissolution de la portlandite. Ainsi, les sulfates de calcium sorbés ne rentrant pas en concurrence avec l'ettringite au centre de l'éprouvette, la phase sulfatée solide est plus stable au centre de l'éprouvette.

La fraction volumique d'ettringite étant fonction de la porosité, la dissolution de la katoïte et de la portlandite induit une augmentation de la fraction volumique de l'ettringite. Dans le cas de notre modèle poro-mécanique, cela entraîne une augmentation de la déformation hydrostatique (Figures 9.16 c) et d)) :

$$P_{ett} = N \left\langle C_{ett}^{sol} \nu_{ett} \phi - \langle \varphi_{ett}^0 + btr(\underline{\underline{\varepsilon}}) \rangle_+ \right\rangle_+ \quad (9.6)$$

Dans le cas où la pression est indépendante de la porosité, mais avec un module d'Young évoluant en fonction de la porosité, l'effet observé serait similaire. En effet, pour un VER sans sollicitation mécanique, avec une pression constante appliquée au sein de ses pores et un module d'Young qui décroît dû à la dissolution des autres phases solides, la trace du tenseur de déformation augmente. Dans le cas unidimensionnel on a :

$$\sigma = E\varepsilon - bP = 0 \iff \varepsilon = \frac{bP}{E} \quad (9.7)$$

Ainsi, la dissolution des phases au bord de l'éprouvette crée une hétérogénéité des champs de déformations et de contraintes entraînant un écaillage des éprouvettes de mortier (Figures 9.16 d).

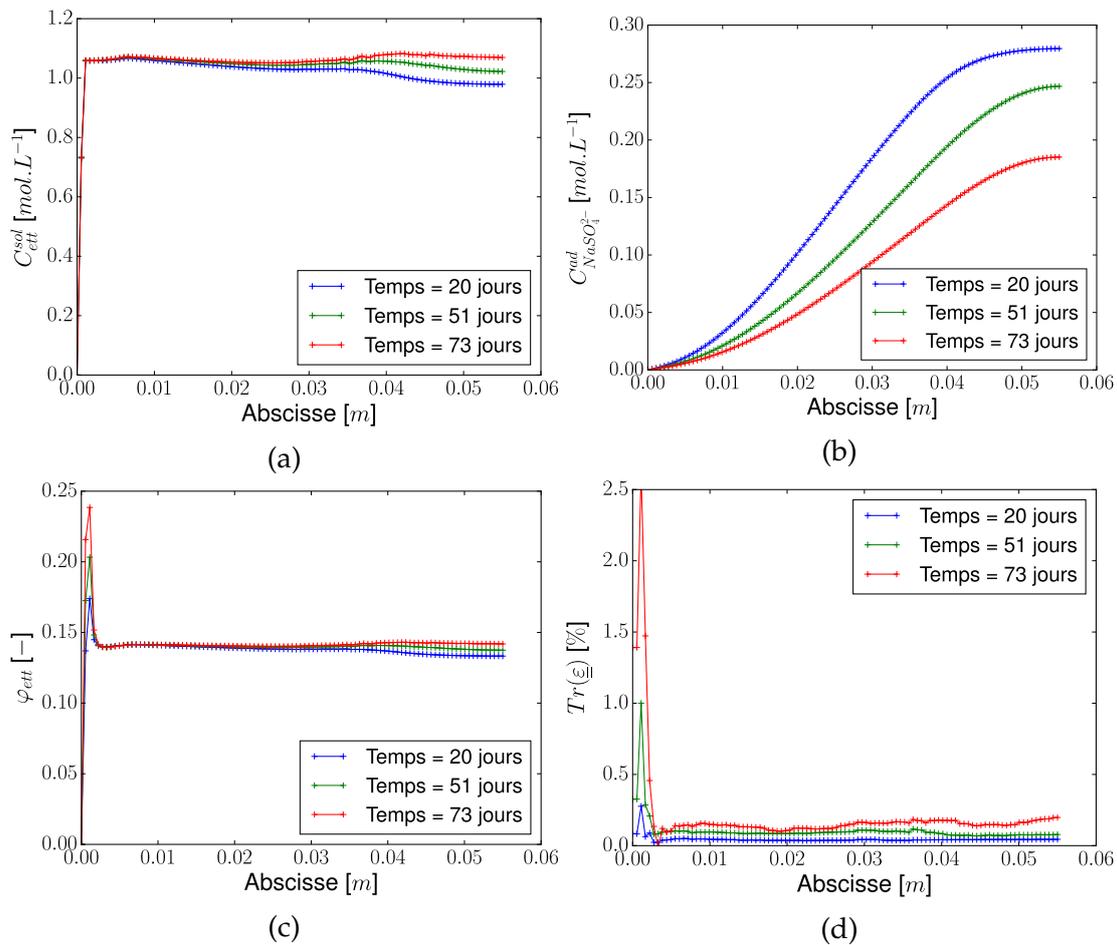


Figure 9.16: Profils des champs en fonction de l'abscisse au centre de l'éprouvette pour différents temps : a) champ de concentration d'ettringite, b) champ de concentration sorbée en sulfate de sodium, c) champ de fraction volumique d'ettringite et d) gonflement.

La précipitation de l'ettringite au sein de l'éprouvette entraîne des gonflements aux bords et des fissures circonférentielles (Figure 9.17 b). Le faciès de rupture est globalement en accord avec les simulations effectuées par [Sellier 18] sur un matériau homogène mais ayant une composition différente. Néanmoins, une sur-fissuration au bord de l'éprouvette empêche la fissuration en cœur obtenue par le modèle de [Sellier 18]. Enfin, la courbe d'évolution de l'expansion mesurée sur le bord supérieur de l'éprouvette en fonction du temps tend vers une sigmoïde. La cinétique de l'expansion est de plus dans l'ordre de grandeur des mesures expérimentales (une cinétique de l'ordre de la centaine de jours avec un gonflement maximum entre 1% et 3%).

Notons que le calcul est effectué avec et sans la prise en compte de la diffusion au sein des fissures. Les faciès de rupture et la cinétique de gonflement due à la localisation de la fissuration vers les frontières du domaine présentent des résultats similaires.

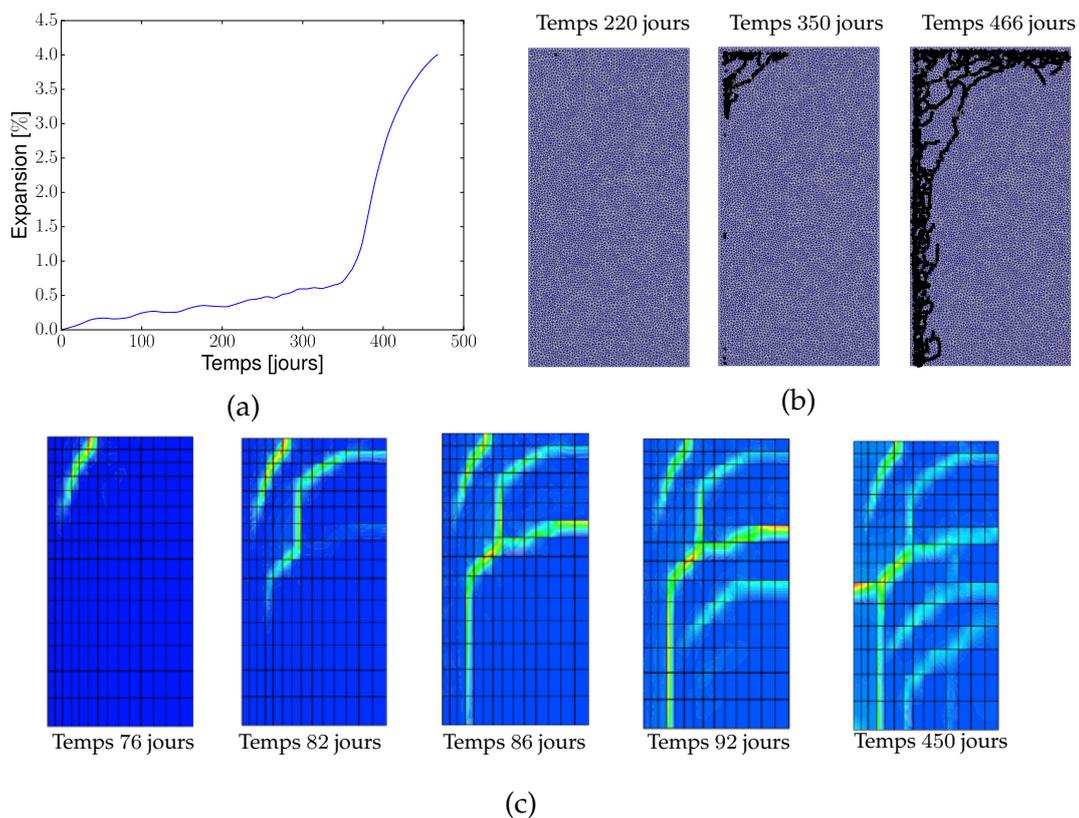


Figure 9.17: Étude mécanique de la dégradation d'un matériau homogène atteint de RSIc : a) cinétique d'expansion mesurée sur le bord supérieur de l'éprouvette, b) faciès de rupture obtenu et c) simulation de [Sellier 18] (l'éprouvette est retournée).

9.2.2.5 Effet des conditions aux limites chimiques

L'impact de la microstructure initiale sur la cinétique d'expansion est étudié dans cette section.

[Famy 01] a mis en avant que la cinétique et l'expansion maximale des éprouvettes varient suivant le milieu dans lequel les éprouvettes sont plongées.

Quatre simulations sont effectuées suivant la concentration de sodium imposée au bord du domaine : 10^{-7} , 0.1785, 0.2 et 0.294 mol.L^{-1} . Ces concentrations imposées ont été choisies en fonction de la valeur de la concentration en sodium à l'équilibre en solution qui vaut 0.294 mol.L^{-1} . L'accélération de la cinétique ainsi que l'augmentation de l'expansion finale sont retrouvées (cf. Figure 9.18 d). La diminution de la quantité de sodium imposée au bord modifie le gradient de concentration entre le bord et le centre de l'éprouvette réduisant la cinétique du transport réactif de désorption des ions sorbés de sulfate de sodium (cf. Figure 9.18 b). Le profil de concentration d'ettringite est ainsi modifié (cf. Figure 9.18 a). L'expansion maximum dépend de plusieurs facteurs comme l'équilibre local (cf. Figure 9.14), mais aussi la déformation au sein de l'éprouvette.

Le profil de concentration d'ettringite est bien dépendant de la concentration en alcalins dans le milieu (cf. Figure 9.18 a). Une autre dépendance à la teneur en alcalins est visible dans notre modèle. Comme l'a mise en avant l'étude présentée dans la section 8.3.1.3, la teneur en alcalins modifie la concentration en hydroxydes ainsi

que la concentration en portlandite. Une diminution de la teneur en alcalins induit une diminution de la concentration en portlandite et donc une augmentation de la porosité et de la fraction volumique d'ettringite (cf. Figure 9.18 c). La conséquence est une déformation plus importante au niveau du bord due au couplage entre deux phénomènes : la dissolution de la portlandite et la précipitation de l'ettringite.

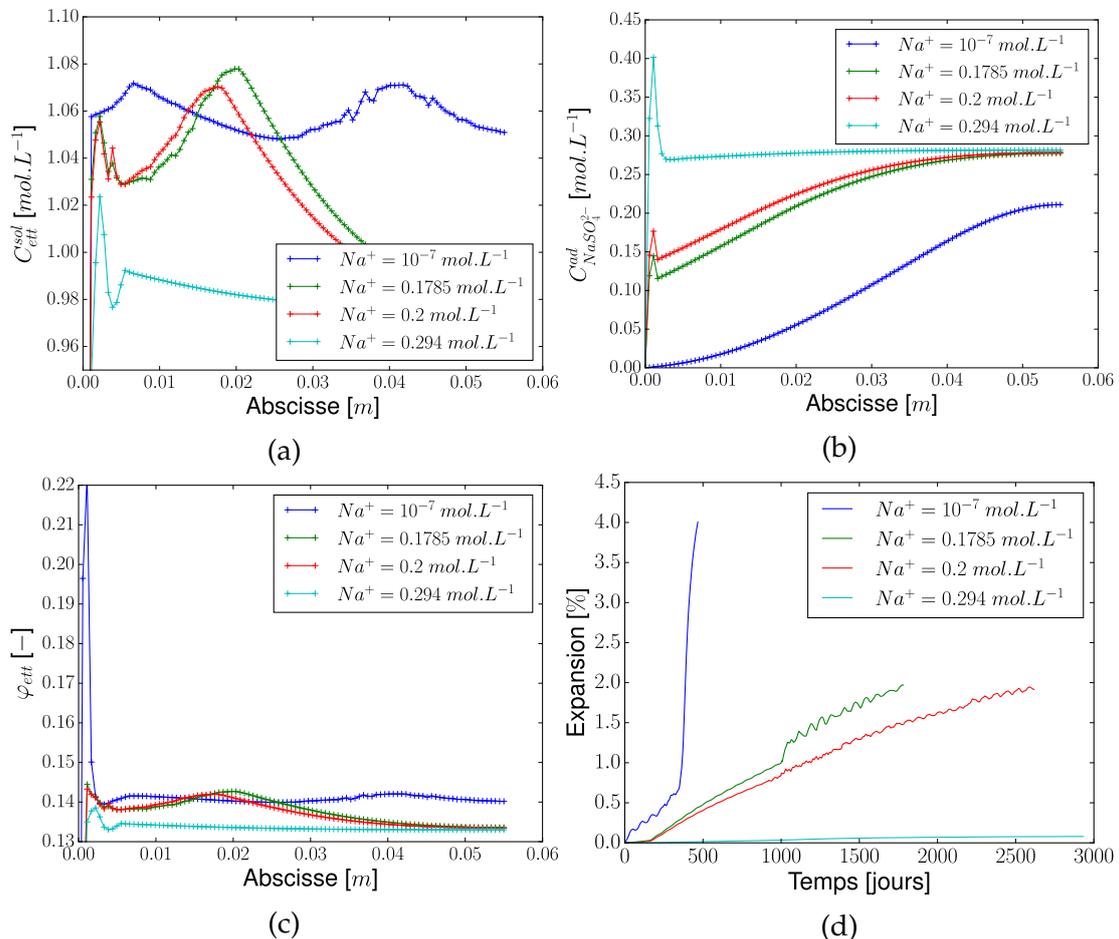


Figure 9.18: Étude de l'impact des conditions aux limites en sodium sur la cinétique de dégradation du matériau (les profils chimiques sont tracés au centre de l'éprouvette à 450 jours) : a) champ de concentration d'ettringite, b) champ de concentration sorbée en sulfate de sodium, c) champ de fraction volumique d'ettringite et d) expansion obtenue sur le bord supérieur des éprouvettes.

9.2.2.6 Effet des C-A-S-H

L'impact de la microstructure initiale sur la réponse chimio-mécanique du mortier est étudié dans cette section.

Les éprouvettes atteintes de RSIc ont une expansion dont la cinétique et la valeur maximum dépendent de la cinétique d'échauffement (cf. section 2.1.3.2). Pour [Salgues 13] et [Sellier 18], cet effet, appelée effet pessimum, est issu de la variabilité des ions aluminates disponibles pour la précipitation de l'ettringite différée. Les auteurs proposent que, suivant la cinétique d'échauffement, les quantités de katoïte

silicatée et de C-A-S-H augmentent limitant la future quantité d'ettringite. Pour rappel, le C-A-S-H est une phase solide composée de C-S-H et d'aluminates $AlOH_4^-$.

L'impact des C-A-S-H dans la cinétique de dégradation est étudié ici. Une quantité initiale de katoïte est remplacée par du C-A-S-H. Sur la base de données Thermodem [Blanc 12], le C-A-S-H considéré est $C_{1.5}A_{0.05}SH$ (Tableau 9.9). Ce C-A-S-H a un rapport calcium sur silice Ca/Si de 1.5, proche des C-S-H modélisés. La quantité totale des sites de sorption n'a pas été modifiée. Trois microstructures ont été étudiées variant avec la quantité de C-A-S-H initiale. La quantité de C-A-S-H supplémentaire diminue la concentration de katoïte initiale. Dans la Figure 9.19, les profils de concentration en

Solide	OH^-	Ca^{2+}	$AlOH_4^{2-}$	SiO_2	$\log_{10}(K^{sol})$
$C_{1.5}A_{0.05}SH$	5.8	3.	0.2	2.	-28.669

Tableau 9.9: Paramètres chimiques utilisés pour l'étude de l'effet des CASH.

ettringite et en sulfate de sodium sorbée sont tracés. Initialement, le réactif limitant de notre modèle est le sulfate de sodium. Pour une quantité initiale plus faible de katoïte, le solide devient le réactif limitant étant donné que le C-A-S-H est une espèce stable qui ne se dissout pas ou très peu au cours du calcul. Ainsi, le profil d'ettringite est bien dépendant de la phase stable en aluminates présente dans le milieu ainsi que de la concentration en sulfate de sodium qui dépend de la force ionique de la solution porale ainsi que de la quantité de sulfates à l'équilibre en solution.

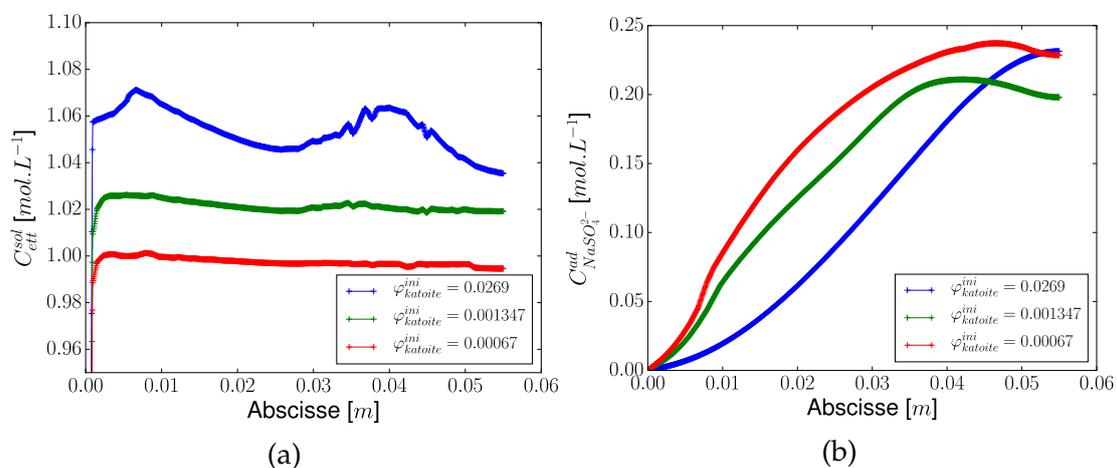


Figure 9.19: Étude de l'impact de la teneur initiale en katoïte. Les champs sont tracés au centre de l'éprouvette à 374 jours en fonction de l'abscisse : a) concentration en ettringite et b) concentration en sulfate de sodium.

Le modèle chimio-mécanique prévoit un gonflement de l'ensemble des éprouvettes. En effet, la dissolution de la portlandite sur le bord de l'échantillon induit une augmentation locale de la porosité et de la fraction volumique d'ettringite. Des gonflements locaux sont ainsi majoritairement sur le bord de l'éprouvette. Ce résultat est en contradiction avec la physique du problème étant donné qu'il n'est pas observé de gonflement pour des éprouvettes ayant principalement une

dissolution. Une limite du modèle est mise en avant. Le modèle est valable pour une attaque sulfatique couplée à d'autres réactions comme la lixiviation des ions calciums. Le modèle poro-mécanique repose sur l'hypothèse d'une attaque sulfatique. Une piste d'amélioration serait de généraliser le modèle de comportement poro-chimio-mécanique à plusieurs attaques chimiques comme il est actuellement effectué avec le modèle de transport réactif.

9.2.3 Étude d'un béton modèle atteint de RSIC

Le gonflement d'une éprouvette de béton parallélépipédique de dimension $11\text{cm} \times 22\text{cm}$ atteint de RSIC est étudié. L'éprouvette est considérée posée dans une solution de concentration en hydroxyde de sodium NaOH de 10^{-7}mol.L^{-1} (cf. Figure 9.20). La concentration en sodium et sulfate est imposée au bord du domaine et les déplacements verticaux sont bloqués au bas de l'éprouvette. L'hypothèse des déformations planes est retenue.

Le matériau est composé du mortier défini dans la section 9.2.2.1 et de granulats de rayon 6mm et de fraction volumique de 0.3 dont les paramètres volumiques et surfaciques sont définis dans la section 7.5. La méthode de dépôt des inclusions de [Bichet 17] [Delaume 17] est utilisée : tirage aléatoire de type sphères dures aux distances de répulsion d'une maille. La taille de maille utilisée est de 2mm . Enfin, comme pour les études sur la RSE, une zone d'exclusion de fissure est imposée sur les deux premiers éléments finis.

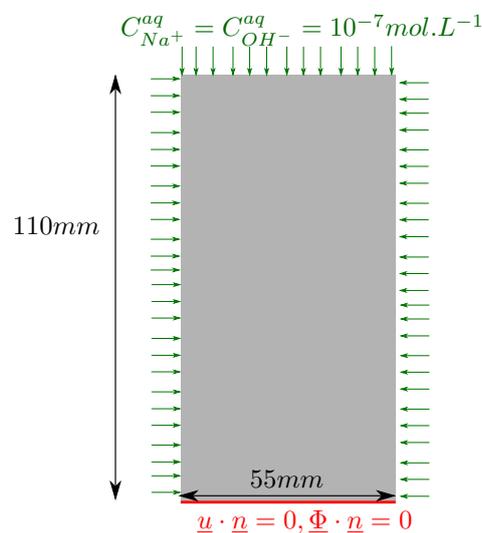


Figure 9.20: Représentation schématique de l'étude d'un béton soumis à une Réaction Sulfatique Interne.

L'évolution du faciès de rupture est présentée dans la Figure 9.21. La fissuration a lieu initialement au niveau des interfaces pâte de ciment-granulat puis se propage au sein de la matrice cimentaire en contournant les granulats. Peu de granulats sont fissurés. Cette simulation souligne que les hétérogénéités matérielles favorisent la fissuration diffuse au détriment des macrofissures de structure. Dans

ces problématiques de transport-fissuration, la prise en compte des granulats limite les aspects "structures" des éprouvettes $11\text{cm} \times 22\text{cm}$. Présentée dans la Figure 9.21, l'ouverture de fissure ($[u_n]$) est en moyenne de l'ordre de la dizaine de micromètres. Les ouvertures les plus importantes sont situées à cœur de l'éprouvette. Deux types de fissures sont visibles dans les simulations : les fissures dues à un différentiel de contraintes entre la matrice gonflante et l'inclusion et les fissures parallèles au front d'attaque issues du différentiel d'expansion entre le centre et les bords de l'éprouvette. La cinétique de l'expansion est plus importante pour les éprouvettes de mortier que

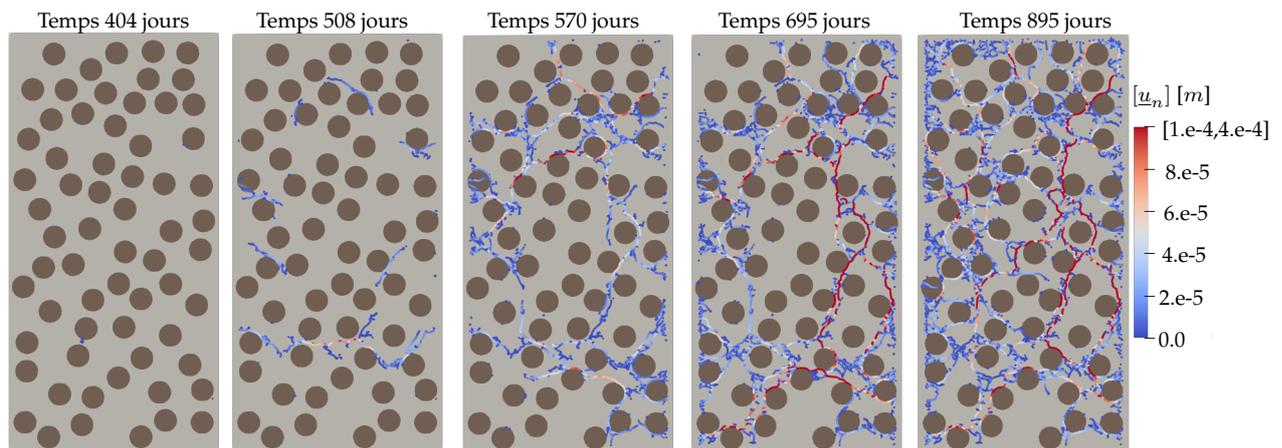


Figure 9.21: Évolution des ouvertures de fissures en fonction du temps.

pour les éprouvettes de béton (cf. Figure 9.22). Ainsi, la cinétique et le faciès de rupture sont différents entre les deux matériaux. **La prise en compte des hétérogénéités est un élément majeur dans l'étude des réactions de gonflements du béton.** Notons que l'expansion du béton se stabilise autour de 700 jours. Du point de vue de la sûreté nucléaire, l'analyse de l'expansion du mortier est conservative.

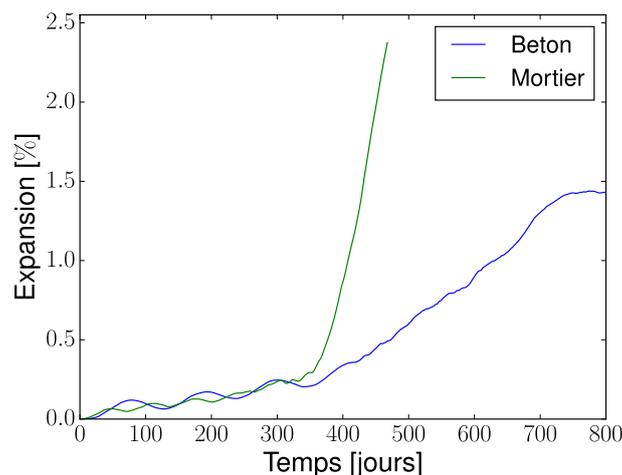


Figure 9.22: Impact de la microstructure sur la cinétique de gonflement. L'expansion est mesurée sur le côté gauche du domaine.

L'effet de la fissuration et des ouvertures de fissure sur le transport réactif sont décrits dans la Figure 9.23. La fissuration induit une localisation des réactions chimiques due à une modification de la diffusion des ions dont le sodium. Une hétérogénéité du

champ d'ettringite est visible sur la Figure 9.23 a). Ces effets sont visibles sur le champ de sulfate de sodium sorbé qui dépend directement de la quantité de sodium dans le milieu. L'hétérogénéité du champ final dépend des fissures mais aussi des inclusions.

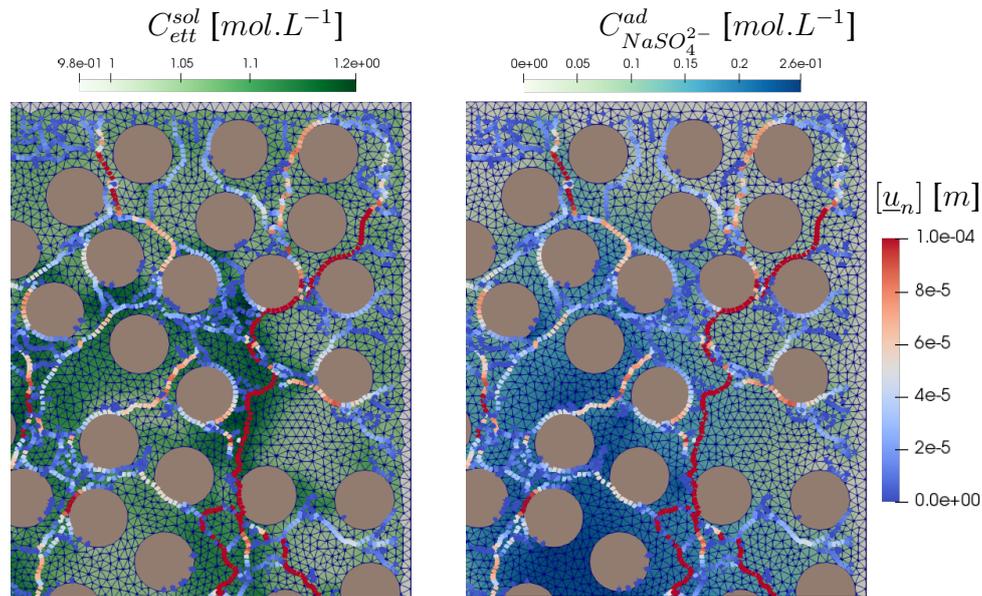


Figure 9.23: Impact de la fissuration sur le champ de concentration sur la partie supérieur côté droit de l'éprouvette (les couleurs en pointillés représentent les ouvertures de fissures) : a) champ d'ettringite et b) champ de sulfate de sodium sorbé.

9.2.4 Conclusion de l'étude sur la Réaction Sulfatique Interne

Le modèle de transport réactif mis en place permet de modéliser des phénomènes chimiques non triviaux comme les réactions de sorption des ions sulfates par les C-S-H et l'impact des C-A-S-H sur la précipitation de l'ettringite. Une modélisation chimique de la réaction est proposée. **Les tendances obtenues sont en accord avec la littérature : la quantité finale d'ettringite diminue avec la quantité de C-A-S-H et le départ des alcalins par diffusion induit la libération des ions sulfates sorbés et la précipitation de l'ettringite. Le faciès de rupture et la cinétique d'expansion sont en accord avec les observations.** Il a tout de même été observé que le modèle poro-mécanique sur-évalue l'augmentation de la porosité en sur-fissurant les contours des domaines et en estimant des gonflements pour des éprouvettes où peu d'ettringite a précipité. L'impact des granulats dans l'hétérogénéité du faciès de rupture est mis en avant. La diffusion au sein des fissures entraîne une localisation des phénomènes chimiques et mécaniques, ce qui impacte la cinétique de dégradation et le faciès de rupture.

Partie IV

Conclusions et perspectives

Conclusion

Ce travail s'est positionné dans le cadre de l'extension de la durée d'exploitation des centrales nucléaires en se proposant d'évaluer les réactions de gonflement interne dans les bétons des enceintes nucléaires. Parmi les pathologies étudiées figurent les Réactions Sulfatiques, réactions caractérisées par la précipitation d'une phase solide, l'ettringite, dans les pores du matériau durci entraînant des gonflements locaux dans la pâte de ciment et une fissuration du matériau par déformations différenciées. Les fissures créées constituent alors le lieu privilégié de précipitation d'ettringite et accélèrent le transport des espèces chimiques au sein du milieu poreux. La modification locale des phénomènes de transport induit une accélération de la dégradation du matériau.

L'objectif de la thèse a été la modélisation à l'échelle d'une collection de granulats du gonflement du béton atteint par des Réactions Sulfatiques. Une attention particulière a été portée à l'étude des propriétés de la microstructure et des environnements chimiques dans la cinétique de dégradation du matériau cimentaire :

- microstructure du matériau : la composition chimique de la pâte de ciment influe sur la quantité d'espèces chimiques disponible permettant la précipitation de l'ettringite. De plus, suivant les propriétés microstructurales (rapport eau sur ciment, fraction volumique de sable ...), les propriétés poro-mécaniques et diffusive du matériau cimentaire évoluent impactant son expansion (chapitres 1 et 2),
- les conditions environnementales : l'environnement chimique, la température appliquée au système, la saturation en eau du matériau ... Ces conditions environnementales impactent la cinétique de transport des espèces chimiques, la réponse mécanique du système ainsi que l'équilibre thermodynamique de précipitation (chapitres 1 et 3).

A partir de la synthèse bibliographique mettant en avant la nécessité de coupler le transport réactif (diffusion et réaction chimique) à la mécanique par l'évolution du transport d'espèces en fonction de l'état de fissuration du matériau, un modèle chimio-mécanique avec transport réactif (diffusion d'espèce et réactions chimiques) et un modèle poro-mécanique fissuré ont été proposés (chapitres 4 et 5).

La résolution numérique de ces modèles a été effectuée par un couplage étagé. Chaque physique du système est résolue séparément à chaque pas de temps (chapitre 6) :

1. transport d'espèces : le transport est modélisé par la diffusion des espèces au sein du milieu poreux et au sein des fissures. La diffusion au sein des fissures est dépendante des ouvertures locales estimées par le modèle mécanique,
2. chimie : la modélisation thermodynamique chimique permet l'estimation de

la quantité d'ettringite précipitée en fonction de la microstructure et des concentrations ioniques. Cette résolution permet d'étendre les applications à d'autres pathologies d'origines chimiques et leurs interactions,

3. mécanique : le modèle repose sur la pressurisation des pores et des fissures par la précipitation de l'ettringite représentée par sa fraction volumique. La fissuration est modélisée par un Modèle de Zones Cohésives permettant de traduire l'initiation, la propagation et les phénomènes post-ruptures. La description fine de la fissuration permet d'évaluer l'ouverture de fissure, donnée essentielle dans la modélisation des phénomènes de transport d'espèces. La mixité d'ouverture de fissure, paramètre influant le faciès de rupture simulé, est pris en compte (chapitre 8).

Les phénomènes décrits sont ceux recommandés par la littérature et l'accent a été mis sur le couplage chimio-mécanique de premier ordre : le modèle de gonflement dépend de la fraction volumique locale et la diffusion d'espèces est impactée par les ouvertures de fissures locales. Les simulations multiphysiques sont applicables en 2D et 3D, et la résolution numérique est parallélisée par une méthode de décomposition de domaine.

La nécessité d'estimer la concentration chimique initiale des différentes phases et de leurs impacts sur les propriétés mécaniques du mortier a motivé la mise en place d'un modèle chimique d'hydratation et l'estimation des propriétés poro-mécaniques et du coefficient de diffusion par homogénéisation analytique (chapitre 7). L'estimation des propriétés apparentes dépendant de plusieurs facteurs, une étude stochastique a été effectuée et a mis en avant que le modèle semble principalement dépendant de la fraction volumique de l'auréole de transition. Ce paramètre est difficilement mesurable et l'estimation proposé par Garbozci [Garbozci 97a] dépend principalement de l'incertitude associé à l'épaisseur de l'ITZ (chapitre 8).

Le modèle a été validé de façon modulaire (chapitre 8) puis appliqué à l'étude chimio-mécanique de la Réaction Sulfatique Externe et de la Réaction Sulfatique Interne (chapitre 9). Les tendances sont cohérentes avec les observations expérimentales. Le modèle permet de prendre en compte l'influence de la microstructure, des conditions chimiques environnementales et des granulats sur les cinétiques d'expansion et de dégradation.

Les applications mettent en évidence l'influence des granulats et des fissures dans la répartition spatiale inhomogène des zones de précipitation de l'ettringite. Cela a pour conséquence de modifier la distribution spatiale des gonflements et donc la cinétique de dégradation.

La modélisation du transport réactif générique permet d'étudier des phénomènes chimiques couplés non triviaux comme la Réaction Sulfatique Interne et être appliqué sur d'autres pathologies.

Le couplage chimio-mécanique, par l'intermédiaire d'un terme source chimique

dans le modèle de comportement poro-mécanique et la prise en compte de la diffusion dans les fissures, permet de modéliser des phénomènes de localisation des dégradations ainsi que des cinétiques d'expansion complexe.

Cette étude a proposé quelques résultats qualitatifs significatifs et des résultats quantitatifs partiels. Un outil générique de dégradation chimio-mécanique est maintenant à disposition pour les études associées à la sûreté nucléaire ou à d'autres domaines plus large.

Perspectives

Plusieurs perspectives des travaux et de manière plus globale d'études multiphysiques du béton par une approche micromécanique sont proposées.

Effet de l'ITZ : l'étude stochastique du modèle d'homogénéisation a mis en avant l'impact fort de la fraction volumique de l'auréole de transition dans l'estimation des propriétés poro-élastiques et diffusives du mortier. Une connaissance plus précise des épaisseurs d'ITZ permettrait de réduire cette incertitude. La description de l'ITZ par une interphase comporte de nombreuses incertitudes et n'est pas approuvée par l'ensemble de la communauté [Le Roy 94] [Keinde 14] [Patel 16] [Rangaraju 10]. L'ITZ pourrait être modélisé par un modèle d'interfaces imparfaites [Haller 15].

Modélisation micromécanique des dégradations chimio-mécaniques : le modèle de transport réactif et la résolution locale de la fissuration sont **génériques**. Il serait pertinent d'étendre le domaine d'application des études chimio-mécaniques sur d'autres pathologies par l'amélioration du modèle micromécanique du mortier. Une extension directe du modèle est l'estimation de l'évolution des paramètres poro-élastiques et diffusifs à partir de l'évolution de la microstructure et de modèle d'homogénéisation analytique. Cette estimation évoluerait au cours de la simulation.

La généralisation de la modélisation du gonflement du matériau par des entités solides comme l'ettringite, l'oxyde de fer, le gel de silice demande la modification du modèle poro-mécanique. Une amélioration serait d'estimer l'évolution des fractions volumiques de chaque phase solide [Bary 14] et de considérer l'évolution de la pression exercée par l'eau au sein des pores en fonction de la porosité [Heukamp 03] ou par la consommation de l'eau par les réactions chimiques [Cefis 17]. Une extension du modèle chimique basée sur le modèle de [Seigneur 18] permettrait une meilleure estimation de l'évolution de la teneur en eau dans le matériau.

Validation quantitative du modèle : une limite des applications est l'estimation quantitative des expansions des éprouvettes. Plusieurs aspects doivent être étudiés :

- l'étude doit être effectuée sur une pâte de ciment mature (dont les processus d'hydratation sont achevés) dont les caractéristiques chimiques, mécaniques et diffusives ont été estimées à partir de protocoles expérimentaux dédiés,
- afin d'améliorer le couplage chimio-mécanique, un post-traitement plus poussé que celui proposé par [Djerbi 08], permettrait d'affiner les paramètres du modèle,
- l'étude de l'expansion devrait être effectuée sur plusieurs éprouvettes de pâte de ciment mature. Différentes tailles d'échantillon permettraient d'isoler les phénomènes de structures des phénomènes matériaux,

Amélioration du couplage chimio-mécanique : l'approche par potentiel chimique décrivant les phénomènes de diffusion d'espèces chimiques semble une voie d'étude prometteuse dans la compréhension des phénomènes multi-physiques et leur modélisation à l'échelle mésoscopique. L'expression des potentiels chimiques influe sur la modélisation chimio-mécanique de la diffusion des espèces chimiques [Brassart 13] [Miehe 16] et de la résolution thermodynamique chimique, ce qui pourrait impacter l'estimation des expansions d'éprouvettes en béton atteint de RS.

Par exemple, le potentiel chimique du solide évoluant en fonction du champ de déformation (section 5.3.2.1) un matériau sous chargement mécanique externe ou interne aurait un profil de concentration d'ettringite inhomogène spatialement.

Enfin, l'utilisation des potentiels chimiques des solides et de l'eau [Baquerizo 16] permettrait d'améliorer les modèles chimio-mécaniques ainsi que leurs applications dans un milieu poreux insaturé. Dans le cas de la RSI, cela permettrait d'identifier le paramètre de saturation seuil de précipitation de l'ettringite en fonction du béton étudié.

Partie V

Annexes

Annexe A

Matériau cimentaire

Ce chapitre est un complément de l'introduction sur le matériau cimentaire. Le chapitre débute sur la présentation de la formule de Bogue et une analyse bibliographique sur la limite de son utilisation. Par la suite, une description des différents types de ciment est présenté.

A.1 Formule de Bogue

La formule de Bogue [Bogue 52] est une équation utilisée par la communauté génie civil permettant d'associer la composition chimique du clinker aux différents composés : l'alite C_3S , la belite C_2S , l'aluminate C_3A , la ferrite C_4AF et le gypse $C\bar{S}$. Cette section est complémentaire à la section 1.1.

La formule initiale de Bogue [Bogue 52], décrite dans [Baroghel-Bouny 94], et est restitué ici (sans l'effet des carbonates et la chaux libre) :

$$\begin{cases} C_3S = 228/56 \times (\%CaO - (112/60 \times \%SiO_2 + 168/102 \times \%Al_2O_3 \\ \quad + 0.35 \times \%Fe_2O_3 + 0.7 \times \%SO_3)) \\ C_2S = 172/60 \times \%SiO_2 - 56/228 \times C_3S \\ C_3A = (\%Al_2O_3 - 0.6375 \times \%Fe_2O_3) \times 270/102. \\ C_4AF = 3.0375 \times \%Fe_2O_3 \\ C\bar{S} = 2.15 \times \%SO_3 \end{cases} \quad (A.1)$$

La formule a évolué afin d'améliorer l'estimation des composants du clinker. La formule de la matrice de Bogue recommandée par l'ASTM C150 est donnée par [Stutzman 14] :

$$\begin{pmatrix} CaO \\ SiO_2 \\ Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \\ SO_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.7368 & 0.6512 & 0.6626 & 0.4610 & 0.4119 \\ 0.2632 & 0.3488 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.3774 & 0.2100 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.3290 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.5881 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_3S \\ C_2S \\ C_3A \\ C_4AF \\ C\bar{S} \end{pmatrix} \quad (A.2)$$

La résolution du système matriciel donne la fraction massique de l'alite, de la belite, de l'aluminate et de la ferrite.

[Signes-Frehel 96] ont comparé la composition du clinker obtenue par diffractomètre de rayon X aux résultats obtenus à l'aide de la formule de Bogue. L'écart obtenu est d'environ 7 %. Les auteurs soulignent que cette différence est principalement due aux conditions expérimentales (thermique...) non prises en compte par la formule.

Enfin, [Stutzman 14] s'intéresse aux incertitudes de la formule du clinker. Leurs travaux étudient la propagation d'incertitude associée à l'estimation de chaque terme de la matrice de Bogue sur l'estimation de la microstructure finale du ciment. L'incertitude estimée étant important (de l'ordre de 10% pour l'alite C_3A), la variation doit être étudiée et il semble difficile de distinguer les propriétés des différentes classes de ciment.

A.2 Microstructure

Cette annexe est un complément de la section 1.1. Il existe cinq types de ciment se différenciant par leur quantité en clinker et en adjuvant. La composition des ciments (norme EN197-1) [Ollivier 08] est donnée dans la Figure A.1.

Annexe B

Introduction à la thermodynamique chimique

Ce chapitre est consacré à l'introduction de la thermodynamique chimique, concept utilisé dans plusieurs sections du manuscrit.

Soient un milieu poreux Ω composé de sous domaines Ω_p constitués de pores remplis d'eau et Ω_s la partie solide du domaine composée de $N_{species}$ espèces chimiques. La phase aqueuse est composée de $N_{species}^{aq}$ espèces pouvant réagir en $N_{reaction}$ réactions. Soit la réaction de précipitation-dissolution suivante :



où z_i est la valence de l'espèce i , $S_{j,i} \in \mathbb{Z}$ représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce i pour la réaction de précipitation de j , l'exposant aq et sol sont respectivement associé aux espèces en phases aqueuses et solides.

Le potentiel d'enthalpie libre dG d'un milieu poreux peut être exprimé de la manière suivante [Coussy 04] :

$$dG = \underline{\underline{\varepsilon}} : d\underline{\underline{\sigma}} + \phi dP - SdT + \sum_{i=1}^{N_{species}} \mu_i dn_i \quad (\text{B.2})$$

$$dG = \underline{\underline{\varepsilon}} : d\underline{\underline{\sigma}} + \phi dP - SdT + \sum_{j=1}^{N_{reaction}} \sum_{i=1}^{N_{species}} \mu_i S_{Y,i} d\xi_j$$

où $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur des contraintes [Pa], $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est le tenseur des déformations $[-]$, P est la pression exercée dans les pores [Pa], ϕ est la porosité $[-]$, S est l'entropie du système [$J.K^{-1}$], T est la température [K], μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i [$J.mol^{-1}$], n_i le nombre de moles de l'espèce i et ξ_j est l'avancement de la réaction j $[-]$.

Dans le cas d'un système isobare et isotherme, la minimisation de l'enthalpie libre

est obtenue par la minimisation de chaque enthalpie de réaction (dérivée partielle de l'enthalpie libre par l'avancement de la réaction). Dans la réaction Y , on a :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_Y} = \sum_{i=1}^{N_{\text{species}}} \mu_i S_{Y,i} = 0 \quad (\text{B.3})$$

Le potentiel chimique des espèces dépend de la phase. Pour les ions, il est usuel de représenter le potentiel chimique de la manière suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_g T \ln(a_i) \quad (\text{B.4})$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique standard de l'espèce i , R_g est la constante des gaz parfaits [$J.mol^{-1}.K^{-1}$] et a_i est l'activité de l'espèce i .

Le potentiel chimique du solvant, ici l'eau μ_{eau} et le potentiel du solide μ_{sol} sont généralement considérés choisis comme étant égaux à ceux des potentiels standards :

$$\begin{aligned} \mu_{eau} &= \mu_{eau}^0 + \underbrace{\int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_{eau}}{\partial P} dP}_{\simeq 0} + \underbrace{R_g T \ln(a_{eau})}_{\simeq 0} \\ \mu_{sol} &= \mu_{sol}^0 + \underbrace{\int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_{sol}}{\partial P} dP}_{\simeq 0} + \underbrace{R_g T \ln(a_{sol})}_{\simeq 0} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Ces hypothèses sont souvent utilisées et ont été retenues dans la modélisation mise en place. La contribution du potentiel chimique de l'eau semble non négligeable dans le cas de la précipitation de l'ettringite dans un milieu insaturé [Baquerizo 16] [Albert 06]. [Brassart 13] et [Bary 14] ont montré que les termes de pression doivent avoir un impact dans l'équilibre thermodynamique chimique via les potentiels chimiques des solides. Ainsi, pour des fortes pressions, le potentiel chimique de l'eau et des solides sont non négligeables.

L'expression de la loi d'action de masse est déduite des équations (B.3) et (B.4) :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_Y} = \sum_{i=1}^{N_{\text{species}}} S_{Y,i} (\mu_i^0 + R_g T \ln(a_i)) \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_Y} = R_g T \ln \left(\prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{aq}} a_i^{S_{Y,i}} \right) + \sum_{i=1}^{N_{\text{species}}} S_{Y,i} \mu_i^0$$

En posant que $-R_g T \ln(K_Y) = \sum_{i=1}^{N_{\text{species}}} S_{Y,i} \mu_i^0$, il est obtenu :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_Y} = R_g T \ln \left(K_Y^{-1} \prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{aq}} a_i^{S_{Y,i}} \right) \quad (\text{B.7})$$

où K_Y est la constante de réaction de dissolution de l'espèce Y .

L'enthalpie de réaction étant positive ou nulle (positif dans le cas où le système n'est pas à l'équilibre), l'évolution de la réaction peut être déduite de l'équation d'action de masse (B.7) :

- si $\prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{aq}} a_i^{S_{Y,i}} > K_Y$ alors $d\xi_Y > 0$ et l'espèce solide Y précipite,
- si $\prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{aq}} a_i^{S_{Y,i}} < K_Y$ alors $d\xi_Y < 0$ et l'espèce solide Y se dissout,
- si $\prod_{i=1}^{N_{\text{species}}^{aq}} a_i^{S_{Y,i}} = K_Y$ alors $d\xi_Y = 0$ et il n'y a pas de réaction. Le système est à l'équilibre.

L'activité des ions s'écrit de la manière suivante :

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C_{ref}} \quad (\text{B.8})$$

où γ_i et C_i sont respectivement le coefficient d'activité et la concentration de l'espèce i . C_{ref} est la concentration de référence (généralement 1 mol.L^{-1}). Le coefficient d'activité dépend de l'électronégativité du système.

Ainsi, la précipitation d'une espèce dépend de plusieurs points (traités pour l'ettringite dans la section 2.2) :

1. la concentration des réactifs dans le milieu,
2. la température appliquée au système. La loi de Vant'Hoff est utilisée pour lier la constante de réaction avec la variation de température [Damidot 92] [Salgues 13],
3. l'électronégativité du système,
4. la pression éventuelle exercée sur le solide,
5. le potentiel chimique éventuel du solvant.

Annexe C

Homogénéisation

Ce chapitre détaille les méthodes d'homogénéisations analytiques. Dans un premier temps, le problème de localisation et d'homogénéisation des paramètres poro-élastiques et diffusifs sont décrits. Dans un deuxième temps, une étude traitant de l'impact du rapport eau sur ciment sur les propriétés du matériau est présentée. L'étape de représentation a été développée dans la section 7.1.

C.1 Homogénéisation analytique des propriétés poro-élastiques

C.1.1 Localisation

Niveau I : Pâte de ciment

Soit un domaine Ω composé d'une famille de pores Ω^p et de phases solides Ω^s . Le milieu hétérogène est composé de N^{ph} phases dont N^{sol} phases solides, définies par leurs fractions volumiques $\varphi_i \in [0, 1]$ [-], le coefficient de cisaillement $g_i \in \mathbb{R}^+$ et de compressibilité $k_i \in \mathbb{R}^+$ sur le domaine $\Omega_i^s [Pa]$, $1 \leq i \leq N^{ph}$. La porosité est notée ϕ . Les conditions aux limites sont une pression interne chimique, $P_{ett} \in \mathbb{R}^+ [Pa]$, des pores capillaires sur la frontière Γ^{sp} et une déformation macroscopique $\underline{\underline{\epsilon}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ homogène imposée sur le contour du domaine Γ [-]. $N^d \in [2, 3]$ est la dimension l'espace. Le problème s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \underline{\underline{\zeta}}(\underline{x}) = \mathbb{C}(\underline{x}) : \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}) & \text{sur } \Omega^s \\ \nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}}(\underline{x}) = 0 & \text{sur } \Omega \\ \underline{u}(\underline{x}) = \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}) \cdot \underline{n} & \text{sur } \Gamma \\ \underline{\underline{\zeta}}(\underline{x}) \cdot \underline{n} = -P_{ett} \cdot \underline{n} & \text{sur } \Gamma_{sp} \\ P_{ett} = N \left\langle \varphi_{ett} - \langle \varphi_{ett}^0 + btr(\underline{\underline{\epsilon}}) \rangle_+ \right\rangle_+ & \text{sur } \Omega^p \end{array} \right. \quad (C.1)$$

où $\mathbb{C} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d \times N^d \times N^d}$ est le tenseur de rigidité, $\underline{\underline{\zeta}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ et $\underline{\underline{\epsilon}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ sont les tenseurs de contraintes locales et de déformations locales. Le tenseur de Biot $\underline{\underline{b}} \in \mathbb{R}^{N^d}$ est considéré isotrope, le coefficient de Biot est noté b . $\underline{\underline{x}} \in \mathbb{R}^{N^d}$ est le vecteur position. Les tenseurs macroscopiques de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$ et de contraintes $\underline{\underline{\sigma}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\epsilon}} &= \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \underline{\underline{\epsilon}} dV \\ \underline{\underline{\sigma}} &= \langle \underline{\underline{\zeta}} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \underline{\underline{\zeta}} dV\end{aligned}\tag{C.2}$$

Lorsque les conditions de déformation homogène sont appliquées, le tenseur de localisation \mathbb{A}_i^{mec} relie le tenseur de déformation local $\underline{\underline{\epsilon}}_i$ de la phase i à la déformation macroscopique $\underline{\underline{\epsilon}}$:

$$\underline{\underline{\epsilon}}_i(\underline{\underline{x}}) = \mathbb{A}_i^{mec}(\underline{\underline{x}}) : \underline{\underline{\epsilon}} \quad \forall \underline{\underline{x}} \in \Omega,\tag{C.3}$$

Niveau II : Mortier

Le mortier est défini dans un domaine Ω_m composé de trois phases poreuses Ω_m^s . Une déformation macroscopique $\underline{\underline{\epsilon}}$ homogène est imposée sur le contour du domaine Γ et une pression chimique P_{ett} est appliquée dans les pores de l'ITZ et de la pâte de ciment. Le problème s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \underline{\underline{\zeta}}(\underline{\underline{x}}) = \mathbb{C}(\underline{\underline{x}}) : \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{\underline{x}}) - P_{ett} \underline{\underline{b}}(\underline{\underline{x}}) & \text{sur } \Omega_m^s \\ \nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}}(\underline{\underline{x}}) = 0 & \text{sur } \Omega_m \\ \underline{\underline{u}}(\underline{\underline{x}}) = \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{\underline{x}}) \cdot \underline{\underline{n}} & \text{sur } \Gamma_m \end{array} \right.\tag{C.4}$$

C.1.2 Homogénéisation

Niveau I : Pâte de ciment

Afin d'estimer les différentes propriétés homogénéisées, le théorème de Levin ou encore appelé théorème de décomposition est utilisé [Dormieux 06] [Haller 15]. Ce théorème considère qu'il est possible de décomposer le problème actuel en sous-problèmes définis pour chaque chargement. Par linéarité, la contrainte macroscopique est estimée par sommation des différentes contraintes macroscopiques, estimées pour chaque sous problème.

Sous problème 1 : $\underline{\underline{\varepsilon}} \neq \underline{\underline{0}}, P_{ett} = 0$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \underline{\underline{\zeta}}'(\underline{x}) = \mathbb{C}(\underline{x}) : \underline{\underline{\epsilon}}'(\underline{x}) & \text{sur } \Omega \\ \nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}}'(\underline{x}) = 0 & \text{sur } \Omega \\ \underline{u}(\underline{x}) = \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x}) \cdot \underline{n} & \text{sur } \Gamma \end{array} \right. \quad (\text{C.5})$$

Ce problème est équivalent à un problème classique en homogénéisation multi phasiques et l'expression du tenseur de rigidité homogénéisé est déduite, où l'indice *pdc* désigne la pâte de ciment [Ulm 04] [Dormieux 06] :

$$\underline{\underline{\sigma}}' = \langle \underline{\underline{\zeta}}' \rangle = \langle \mathbb{C}(\underline{x}) : \mathbb{A}^{mec}(\underline{x}) \rangle : \langle \underline{\underline{\epsilon}}' \rangle = \sum_{i=1}^{N^{ph}} \varphi_i \mathbb{C}_i : \mathbb{A}_i^{mec} : \langle \underline{\underline{\epsilon}}' \rangle = \mathbb{C}_{pdc} : \underline{\underline{\epsilon}}' \quad (\text{C.6})$$

Sous problème 2 : $\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{0}}, P_{ett} \neq 0$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \underline{\underline{\zeta}}^*(\underline{x}) = \mathbb{C}(\underline{x}) : \underline{\underline{\epsilon}}^*(\underline{x}) & \text{sur } \Omega \\ \nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}}^*(\underline{x}) = 0 & \text{sur } \Omega \\ \underline{u}(\underline{x}) = 0 & \text{sur } \Gamma \\ \underline{\underline{\zeta}}^*(\underline{x}) \cdot \underline{n} = -P_{ett} \cdot \underline{n} & \text{sur } \Gamma_{sp} \end{array} \right. \quad (\text{C.7})$$

Le lemme de Hill Mandel est utilisé. Soit un champ de déformations compatibles satisfaisant les conditions de déformations homogènes sur Γ , un champ de contraintes vérifiant les équations d'équilibre et un champ de contraintes relié par un modèle comportement local avec le champ de déformations, on a :

$$\langle \underline{\underline{\zeta}} : \underline{\underline{\epsilon}} \rangle = \langle \underline{\underline{\zeta}} \rangle : \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle \quad (\text{C.8})$$

Le champ de contraintes $\underline{\underline{\zeta}}'$ étant équilibré pour le premier problème et le tenseur $\underline{\underline{\zeta}}^*$ pour le deuxième problème et appliquant deux fois le lemme de Hill Mandel [Haller 15], on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\epsilon}}' \rangle_{\Omega} &= \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega} : \langle \underline{\underline{\epsilon}}' \rangle_{\Omega} = \underline{\underline{\sigma}}^* : \underline{\underline{\varepsilon}} \\ \langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\epsilon}}' \rangle_{\Omega} &= \frac{1}{|\Omega|} \left[\int_{\Omega_S} \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\epsilon}}' dV - \int_{\Omega_p} P_{ett} \underline{\underline{I}} : \underline{\underline{\epsilon}}' dV \right] \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

En utilisant la relation de comportement local, nous obtenons :

$$\langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\zeta}}' \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \left[\int_{\Omega_S} \underline{\underline{\zeta}}^* : \mathbb{C} : \underline{\underline{\zeta}}' dV - \int_{\Omega_p} P_{ett} \underline{\underline{I}} : \underline{\underline{\zeta}}' dV \right] \quad (\text{C.10})$$

$$\langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\zeta}}' \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \left[\int_{\Omega_S} \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\zeta}}' dV - \int_{\Omega_p} P_{ett} \underline{\underline{I}} : \underline{\underline{\zeta}}' dV \right]$$

Or $\langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle = 0$, le problème s'écrit :

$$-\frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega_p} P_{ett} \underline{\underline{I}} : \underline{\underline{\zeta}}' dV = -\frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega_p} P_{ett} \underline{\underline{I}} : \mathbb{A}^{mec} dV : \underline{\underline{\zeta}} = -P_{ett} \underline{\underline{b}}_{pdc} : \underline{\underline{\zeta}} \quad (\text{C.11})$$

Le tenseur de Biot s'écrit [Ulm 04] [Dormieux 06] :

$$\underline{\underline{b}}_{pdc} = \underline{\underline{I}} : \left(\mathbb{I} - \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \langle \mathbb{A}_i^{mec} \rangle \right) \quad (\text{C.12})$$

Le modèle de pression chimique est basé sur les travaux de poro-mécanique des milieux poreux insaturés, dont la seconde équation d'état macroscopique [Coussy 04] [Do 08] (3.3). La méthodologie d'obtention du module de Biot du milieu poreux proposé dans [Ulm 04] est équivalent à notre problème. Ainsi, l'hypothèse importante utilisée ici est que le module de Biot obtenu par la variation de la porosité est équivalent à celui utilisé dans le modèle poro-mécanique chimique (5.6) et que la pression ne dépend uniquement que de la pression d'ettringite.

Dans le cas où la déformation macroscopique est nulle et qu'une pression chimique est exercée, l'expression macroscopique des contraintes donne :

$$\langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega} = \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega^s} + \phi \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega^p} \quad (\text{C.13})$$

$$\langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega} = \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega_i^s} - \phi P_{ett} \underline{\underline{I}} = -P_{ett} \underline{\underline{b}}_{pdc}$$

En utilisant l'équation (C.12) dans l'équation (C.13) on obtient :

$$-\sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega_i^s} = P_{ett} \left(\underline{\underline{b}}_{pdc} - \phi \underline{\underline{I}} \right) \quad (\text{C.14})$$

$$-\sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega_i^s} = P_{ett} \underline{\underline{I}} : \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \left(\mathbb{I} - \langle \mathbb{A}_i^{mec} \rangle_{\Omega_i^s} \right)$$

Il est déduit :

$$\langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega_i^s} = P_{ett} \underline{\underline{I}} \left(\mathbb{I} - \langle \mathbb{A}_i^{mec} \rangle_{\Omega_i^s} \right) \quad (\text{C.15})$$

À partir de l'expression de la déformation macroscopique, on a :

$$\begin{aligned}\langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega} &= \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega^s} + \phi \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega^p} \\ \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega} &= \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega_i^s} + \phi \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega^p} = \underline{\underline{0}}\end{aligned}\tag{C.16}$$

En considérant que la déformation des pores est uniquement due à la pression, on a :

$$\begin{aligned}-\phi \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega^p} &= \frac{P_{ett}}{N} \\ \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega_i^s} &= \frac{P_{ett}}{N}\end{aligned}\tag{C.17}$$

En considérant que les inclusions suivent un modèle de comportement élastique ($\langle \underline{\underline{\epsilon}}^* \rangle_{\Omega_i^s} = \mathbb{C}_i^{-1} : \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle_{\Omega_i^s}$) et en utilisant l'équation (C.15) :

$$\sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \mathbb{C}_i^{-1} : (P_{ett} \underline{\underline{I}} : (\mathbb{I} - \langle \mathbb{A}_i^{mec} \rangle_{\Omega_i^s})) = \frac{P_{ett}}{N}\tag{C.18}$$

L'expression du module de Biot du milieu poreux s'écrit :

$$\frac{1}{N_{pdc}} = \mathbf{I} : \sum_{i=1}^{N^{sol}} \varphi_i \mathbb{C}_i^{-1} : (\underline{\underline{I}} : (\mathbb{I} - \langle \mathbb{A}_i^{mec} \rangle_{\Omega_i^s}))\tag{C.19}$$

Conclusion :

Par sommation des contraintes, le tenseur des contraintes de la pâte de ciment est déduit :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{pdc} = \mathbb{C}_{pdc} : \underline{\underline{\epsilon}} - P_{ett} \underline{\underline{b}}_{pdc}\tag{C.20}$$

Niveau II : Mortier

Le théorème de décomposition est de nouveau appliqué afin d'estimer les propriétés homogénéisées du mortier.

Sous problème 1 : $\underline{\underline{\epsilon}} \neq \underline{\underline{0}}, P_{ett} = 0$

L'expression classique du tenseur de rigidité est retrouvée :

$$\mathbb{C}_m = \sum_{i=1}^{N^p} \varphi_i \mathbb{C}_i : \mathbb{A}_i^{mec}\tag{C.21}$$

où \mathbb{C}^m est le tenseur de rigidité du mortier et N^p est le nombre de phase du milieu.

Sous problème 2 : $\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{0}}, P_{ett} \neq 0$

$$\begin{cases} \underline{\underline{\zeta}}^*(\underline{x}) = \mathbb{C}(\underline{x}) : \underline{\underline{\varepsilon}}^*(\underline{x}) - P\underline{\underline{b}}(\underline{x}) & \text{sur } \Omega \\ \nabla \cdot \underline{\underline{\zeta}}^*(\underline{x}) = 0 & \text{sur } \Omega \\ \underline{u}(\underline{x}) = 0 & \text{sur } \Gamma \end{cases} \quad (\text{C.22})$$

En appliquant deux fois le lemme de Hill Mandel, on a :

$$\begin{aligned} \langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\varepsilon}}' \rangle &= \langle \underline{\underline{\zeta}}^* \rangle : \langle \underline{\underline{\varepsilon}}' \rangle = \underline{\underline{\sigma}}^* : \underline{\underline{\varepsilon}} = -P\underline{\underline{b}}_{\underline{\underline{m}}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \\ \langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\varepsilon}}' \rangle &= \frac{1}{|\Omega|} \left[\int_{\Omega_S} \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\varepsilon}}' dV - \int_{\Omega_p} P\underline{\underline{I}} : \underline{\underline{\varepsilon}}' dV \right] \\ \langle \underline{\underline{\zeta}}^* : \underline{\underline{\varepsilon}}' \rangle &= \frac{1}{|\Omega|} \left[\int_{\Omega_S} \underline{\underline{\varepsilon}}^* : \underline{\underline{\zeta}}' dV - \int_{\Omega_S} P\underline{\underline{b}}_{\underline{\underline{csh}}} : \underline{\underline{\varepsilon}}' dV \right] \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Or $\langle \underline{\underline{\varepsilon}}^* \rangle = 0$, on obtient [Ulm 04] :

$$\underline{\underline{b}}_{\underline{\underline{m}}} = \sum_{i=1}^{N^p} \varphi_i \mathbb{A}_i^{mec} : \underline{\underline{b}}_i \quad (\text{C.24})$$

En utilisant la même méthode que pour la pâte de ciment, il est obtenu [Ulm 04] :

$$\frac{1}{N_m} = \sum_i^{N^p} \frac{\varphi_i}{N_i} \quad (\text{C.25})$$

C.1.3 Coefficient de cisaillement du modèle autocohérent généralisé

L'estimation du coefficient de cisaillement d'un modèle sphère composite à quatre phases est obtenue par la solution unique positive du polynôme issu du déterminant de la matrice donnée dans l'équation (C.26) [Nguyen 11]. Dans la matrice les indices 1,2 et 3 désignent respectivement les termes du sable, de l'ITZ et de la pâte de ciment (cf. section 7.3.1).

C.2 Homogénéisation analytique du coefficient de diffusion

Cette partie est un complément de la section 7.3.3 traitant de l'estimation du coefficient de diffusion par une méthode d'homogénéisation. L'étape de représentation a été développée dans la section 7.1 et le schéma d'homogénéisation dans la section 7.3.3. Les problèmes de localisation et d'homogénéisation du coefficient sont décrits par la suite.

C.2.1 Localisation

Le domaine d'étude est celui de la mécanique. La condition aux limites est un gradient de concentration homogène imposé sur le contour du domaine Γ . Le problème s'écrit :

$$\begin{cases} \underline{\Phi}^l(\underline{x}) = -\underline{d}(\underline{x})\nabla c^{aq}(\underline{x}) & \forall \underline{x} \in \Omega \\ \nabla \cdot (\underline{\Phi}(\underline{x})) = 0 & \forall \underline{x} \in \Omega \\ c^{aq} = \nabla C^{aq}(\underline{x}) \cdot \underline{n} & \forall \underline{x} \in \Gamma \end{cases} \quad (\text{C.27})$$

où \underline{d} est le tenseur de diffusion local, $\underline{\Phi}^l$ et c^{aq} sont le flux local et la concentration locale. Les tenseurs macroscopiques de $\underline{\Phi}$ et de la concentration C^{aq} s'expriment de la manière suivante :

$$\underline{\Phi} = \langle \underline{\Phi}^l \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \underline{\Phi}^l dV \quad (\text{C.28})$$

$$C^{aq} = \langle c^{aq} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} c^{aq} dV$$

Lorsque les conditions de gradient de concentration homogènes sont appliquées, le tenseur de localisation \underline{A}_i^{ch} relie la concentration locale de la phase i à la concentration macroscopique :

$$\forall \underline{x} \in \Omega, \quad \nabla c^{aq}(\underline{x}) = \underline{A}_i^{ch}(\underline{x}) \cdot \nabla C^{aq} \quad (\text{C.29})$$

C.2.2 Homogénéisation

Le comportement homogénéisé du VER peut être relié par le tenseur de localisation de la même manière que le problème élastique. Dans le cas où un vecteur gradient de concentration homogène est imposé sur le contour du domaine, on a [Do 08] [Stora 07] [Dormieux 06] :

$$\underline{\Phi} = \langle \underline{\Phi}^l \rangle_{\Omega} = -\langle \underline{d} \nabla c^{aq} \rangle_{\Omega} = -\langle \underline{d} : \underline{A}_i^{ch} \rangle_{\Omega} \nabla C^{aq} \quad (\text{C.30})$$

Le tenseur de diffusion macroscopique est déduit :

$$\underline{\underline{D}} = \langle \underline{\underline{d}} : \underline{\underline{A}}^{ch} \rangle_{\Omega} = \sum_{i=1}^{N^{sol}+1} \underline{\underline{d}}_i : \underline{\underline{A}}_i^{ch} \quad (\text{C.31})$$

C.3 Etude de l'effet du rapport e/c

Cette section est une application du modèle d'homogénéisation dans l'estimation des propriétés poro-élastiques et du coefficient de diffusion en fonction du rapport eau sur ciment e/c du mortier.

La composition d'une pâte de ciment varie suivant la quantité d'eau mise lors de la coulée, nommée rapport eau sur ciment e/c . Plus le rapport e/c est grand, plus la fraction volumique de pores augmente, modifiant ainsi les paramètres microstructuraux [Tennis 00]. Ces modifications vont impacter les déformations différées du béton et dans le cas de l'étude, la cinétique d'expansion d'une éprouvette subissant la Réaction Sulfatique Interne [Leklou 08]. Par le modèle d'homogénéisation, les évolutions des coefficients matériaux de la pâte de ciment et du mortier sont estimés. Dans cette étude, les paramètres mécaniques de l'ITZ sont fixés à 40 % de ceux de la pâte de ciment. Les propriétés de diffusion de l'ITZ sont quatre fois celles de la pâte de ciment [Bogdan 15].

φ_s	φ_{itz}	φ_{pdc}
0.5	0.1	0.4

Tableau C.1: Fractions volumiques des différents composants.

Les paramètres mécaniques sont présentés dans [Haeckerd 05] et utilisés dans [Bary 06] et [Tognevi 12]. La composition de la pâte de ciment est issue de [Bary 06]. Les coefficients de diffusion sont considérés nuls pour les hydrates et le sable. Le coefficient de diffusion du mortier dépend donc de la porosité, du coefficient de diffusion des C-S-H et de l'ITZ [Bejaoui 07] [Bogdan 15]. Les résultats sont présentés dans la Figure C.1. Les résultats sont en accord avec la littérature.

L'évolution des paramètres poro-mécaniques est donnée dans la Figure C.2. Le coefficient du mortier est proche de celui de la pâte de ciment dû à la faible fraction volumique d'ITZ. La baisse de la porosité entraîne une diminution du module de Biot du mortier. [Tognevi 12] a obtenu les mêmes tendances.

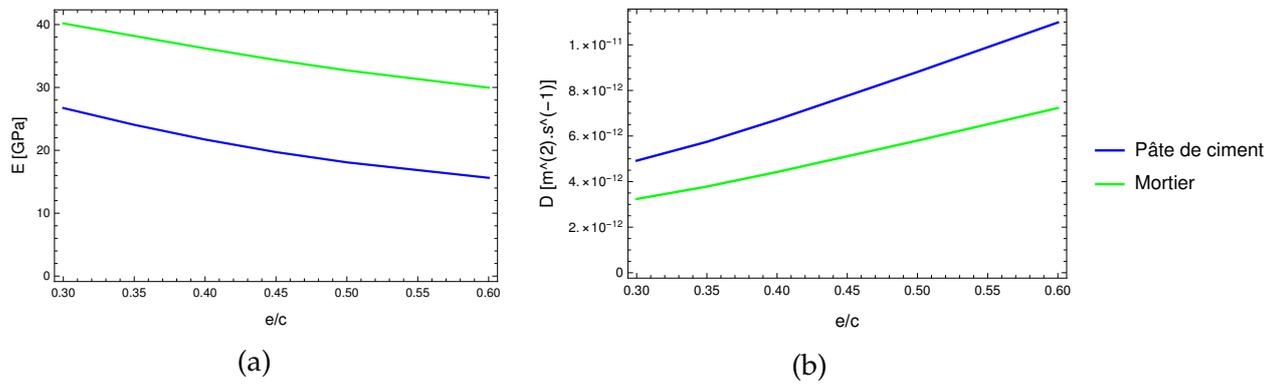


Figure C.1: Évolution des paramètres mécaniques et diffusifs en fonction du rapport e/c : a) évolution des modules de Young et b) évolution des coefficients de diffusion effectifs.

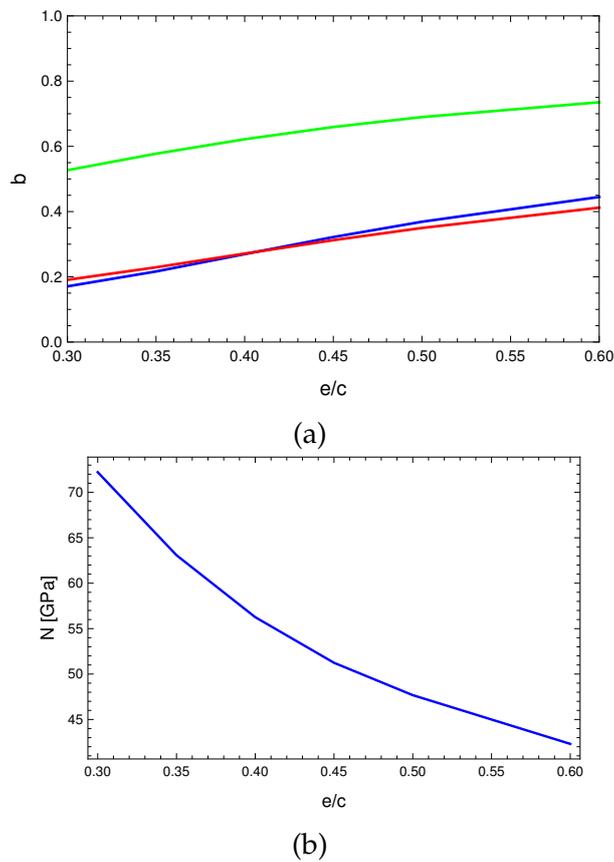


Figure C.2: Évolution des paramètres poro-mécaniques en fonction du rapport e/c : a) évolution du coefficient de Biot et b) évolution du module de Biot du mortier.

Annexe D

Description de la résolution numérique

Ce chapitre traite de la méthode de résolution numérique. Dans un premier temps, la discrétisation spatiale du problème mécanique est décrite. La deuxième partie est dédiée à la discrétisation spatiale du problème de diffusion d'espèces du milieu poreux fissuré et à la discrétisation spatiale de la diffusion au sein des fissures. Un exemple met en évidence une limite de la résolution chimique.

D.1 Discrétisation spatiale du problème mécanique

Cette partie est un complément de la section 6.1.

La formulation variationnelle du système poro-mécanique discontinue dans le domaine Ω s'écrit (5.2.1) :

$$\forall \underline{u} \in U, \int_{\Omega} \rho \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} \cdot \underline{v} d\Omega + \int_{\Omega} \underline{\underline{\sigma}} : \nabla \underline{v} d\Omega = \int_{\Gamma_F} \underline{F}_{imp} \cdot \underline{v} d\Gamma_F + \int_{\Gamma_d^{\pm}} \underline{R} \cdot \underline{v} d\Gamma_d^{\pm} + \int_{\Omega} \underline{f} \cdot \underline{v} d\Omega \quad \forall \underline{v} \in V \quad (D.1)$$

avec $\rho \in \mathbb{R}^+$ la masse volumique du matériau [$kg.m^{-3}$], $\underline{u} \in \mathbb{R}^{N^d}$ le vecteur déplacement [m], $\underline{f} \in \mathbb{R}^{N^d}$ les efforts volumiques [Pa], $\underline{F}_{imp} \in \mathbb{R}^{N^d}$ est une force imposée sur le bord Γ_F [Pa], $\underline{\underline{\sigma}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ est le tenseur des contraintes [Pa], $\underline{\underline{\varepsilon}} \in \mathbb{R}^{N^d \times N^d}$ est le tenseur de déformations, $\underline{R} \in \mathbb{R}^{N^d}$ est une contrainte appliquée sur les lèvres de la fissure Γ_d^{\pm} [Pa] et $N^d \in [2, 3]$ est la dimension de l'espace.

L'approximation de Galerkin discontinue du problème variationnel est obtenue en approximant les espaces U et V par des espaces de dimensions finis U_h et V_h .

La méthode des Éléments Finis permet de construire un sous-espace de dimension finie de $H^1(\Omega_e)$ (avec $\Omega = \bigcup \Omega_e$) engendré par une famille de polynômes $N_i | i \in [0, N^{nd} - 1]$, où $N^{nd} \in \mathbb{N}$ est le nombre de nœuds. Les espaces U_h et V_h sont définis tels que :

$$\begin{aligned} V_h &= \text{vect}\{N_i, i \in [0, N^{nd} - 1]\} \\ U_h &= u_{imp} + V_h \end{aligned} \quad (D.2)$$

Le problème variationnel approché s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \forall \underline{u}_h \in U_h, \\
& \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Omega_e} \rho \frac{\partial^2 \underline{u}_h}{\partial t^2} \cdot \underline{v}_h d\Omega + \int_{\Omega_e} \underline{\sigma}(\nabla \underline{u}, \varphi_{ett}) : \nabla \underline{v}_h d\Omega \right) \\
& = \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Gamma_F^e} \underline{F}_{imp} \cdot \underline{v}_h d\Gamma_F + \int_{(\Gamma_d^\pm)^e} \underline{R} \cdot \underline{v}_h d\Gamma_d^\pm + \int_{\Omega_e} \underline{f} \cdot \underline{v}_h d\Omega \right) \quad \forall \underline{v}_h \in V_h
\end{aligned} \tag{D.3}$$

où N^e est le nombre de sous-domaines Ω_e .

Soit la discrétisation de \underline{u}_h suivante :

$$\begin{aligned}
& \forall \underline{x} \in \Omega, \\
& \underline{u}_h(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} u_j \underline{N}_j(\underline{x}) \quad \underline{v}_h(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} v_j \underline{N}_j(\underline{x}) \\
& \nabla \underline{u}_h(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} u_j \nabla \underline{N}_j(\underline{x}) \quad \nabla \underline{v}_h(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} v_j \nabla \underline{N}_j(\underline{x})
\end{aligned} \tag{D.4}$$

où \underline{x} est le vecteur position. La résolution du champ de déplacement s'effectue pour les N^{dof} degrés de liberté.

Ainsi, l'équation (D.3) s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Omega_e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \rho(\underline{x}) \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \underline{N}_i(\underline{x}) \cdot \sum_{j=1}^{N^{dof}} v_j \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega + \int_{\Omega_e} \underline{\sigma}(\nabla \underline{u}(\underline{x}), \varphi_{ett}(\underline{x})) : \sum_{j=1}^{N^{dof}} v_j \nabla \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \right) \\
& = \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Gamma_F^e} \underline{F}_{imp}(\underline{x}) \cdot \sum_{j=1}^{N^{dof}} v_j \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_F + \int_{(\Gamma_d^\pm)^e} \underline{R}(\underline{x}) \cdot \sum_{j=1}^{N^{dof}} v_j \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_d^\pm + \int_{\Omega_e} \underline{f}(\underline{x}) \cdot \sum_{j=1}^{N^{dof}} v_j \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \right)
\end{aligned} \tag{D.5}$$

La fonction étant vérifiée pour tous v_j , en particulier on a :

$$\begin{aligned}
& \sum_{e=1}^{N^e} \left(\sum_{i=1}^{N^{dof}} \sum_{j=1}^{N^{dof}} \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \int_{\Omega_e} \rho(\underline{x}) \underline{N}_i(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega + \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{\Omega_e} \underline{\sigma}(\nabla \underline{u}(\underline{x}), \varphi_{ett}(\underline{x})) : \nabla \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \right) \\
& = \sum_{e=1}^{N^e} \left(\sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{\Gamma_F^e} \underline{F}_{imp}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_F + \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^\pm)^e} \underline{R}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_d^\pm + \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{\Omega_e} \underline{f}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \right)
\end{aligned} \tag{D.6}$$

Le problème (D.6) s'écrit sous la forme matricielle suivante :

trouver $\underline{u} \in R^{N^{dof}}$ tel que :

$$\mathbf{M}^{mec} \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial t^2} + \Sigma^{mec} = \underline{F}^{mec} + \underline{r}^{mec} \tag{D.7}$$

où :

$$\begin{aligned}
M_{i,j}^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \rho(\underline{x}) \underline{N}_i(\underline{x}) \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \\
F_j^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Gamma_F^e} \underline{F}_{imp}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_F + \int_{\Omega_e} \underline{f}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \right) \\
\Sigma_{i,j}^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \underline{\underline{\sigma}}(\nabla \underline{u}_i(\underline{x}), \varphi_{ett}(\underline{x})) : \nabla \underline{N}_j(\underline{x}) d\Omega \\
r_j^{mec} &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{(\Gamma_d^\pm)^e} \underline{R}(\underline{x}) \cdot \underline{N}_j(\underline{x}) d\Gamma_d^\pm
\end{aligned} \tag{D.8}$$

D.2 Discrétisation spatiale du problème diffusif

D.2.1 Discrétisation spatiale du problème continu

La discrétisation du problème de transport réactif dans un milieu poreux fissuré (section 6.2) est présentée.

La formulation variationnelle du système de transport réactif dans le milieu poreux fissuré Ω s'écrit :

$$\begin{aligned}
\forall C_k^{aq} \in X \\
\int_{\Omega} \frac{\partial \phi C_k^{aq}}{\partial t} w d\Omega + \int_{\Omega} \underline{D} \nabla C_k^{aq} \cdot \nabla w d\Omega = \int_{\Gamma_{\Phi}} (\Phi_{imp})_k w d\Gamma_C + \int_{\Gamma_d^-} \Phi_k^+ w d\Gamma_d^+ + \int_{\Gamma_d^+} \Phi_k^- w d\Gamma_d^- \\
+ \int_{\Omega} r_k w d\Omega + \int_{\Omega} r_k^{\xi} w d\Omega \quad \forall w \in W
\end{aligned} \tag{D.9}$$

où $k \in [1, N^{aq}]$, $\underline{C}^{aq} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur des concentrations, $\phi \in [0, 1]$ est la porosité du domaine Ω [-], $\underline{D} \in \mathbb{R}^{N^{aq} \times N^d}$ est la matrice de diffusion apparente des espèces aqueuses, $\underline{\Phi}_{imp} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur de flux imposé sur le contour Γ_{Φ} [$mol.m^{-2}.s^{-1}$], et $\underline{\Phi}^+ \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ et $\underline{\Phi}^- \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sont les flux représentant la contribution des fissures dans le transport au sein du milieu poreux [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]. $\underline{r} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ et $\underline{r}^{\xi} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ représentent respectivement le terme source et l'impact des réactions chimiques [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]. Enfin, N^{aq} et N^d représentent respectivement le nombre d'espèces aqueuses étudiés et la dimension spatiale.

Une approximation de Galerkin discontinue du problème variationnel est obtenue en approximant les espaces X et W par des espaces de dimensions finis X_h et W_h :

$$\begin{aligned}
X_h &= vect\{N_i, i \in [0, N^{nd} - 1]\} \\
W_h &= C_{imp} + W_h
\end{aligned} \tag{D.10}$$

Dans cette étude, les discrétisations spatiales du problème mécanique et du problème de transport réactif sont identiques. Les sous-domaines $\Omega_e \subset \Omega$ sont engendrés par la même famille de polynôme $N_i | i \in [0, N^{nd} - 1]$, où $N^{nd} \in \mathbb{N}$ est le nombre de nœuds. Le problème s'écrit :

$$\begin{aligned} \forall (C_h^{aq})_k \in X_h \\ \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Omega_e} \frac{\partial \phi (C_h^{aq})_k}{\partial t} w_h d\Omega_e + \int_{\Omega} \underline{D} \nabla (C_h^{aq})_k \cdot \nabla w_h d\Omega_e \right) = \\ \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{(\Gamma_{\Phi})^e} (\Phi_{imp})_k w_h d\Gamma + \int_{(\Gamma_d^+)^e} \Phi_k^+ \cdot w_h d\Gamma + \int_{(\Gamma_d^-)^e} \Phi_k^- w_h d\Gamma \right) \\ + \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{\Omega_e} r_k w_h d\Omega_e + \int_{\Omega_e} r_k^{\xi} w_h d\Omega_e \right) \forall w_h \in W_h \end{aligned} \quad (D.11)$$

Soit la discrétisation des concentrations \underline{C}_h^{aq} suivante :

$$\begin{aligned} \forall \underline{x} \in \Omega, \\ (C_h^{aq})_k(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} (C_j^{aq})_k N_j(\underline{x}) \quad w_h(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} w_j N_j(\underline{x}) \\ \nabla (C_h^{aq})_k(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} (C_j^{aq})_k \nabla N_j(\underline{x}) \quad \nabla w_h(\underline{x}) = \sum_{j=1}^{N^{nd} \times N^d} w_j \nabla N_j(\underline{x}) \end{aligned} \quad (D.12)$$

La résolution du champ de concentrations s'effectue pour les N^{dof} degrés de liberté. Sur l'élément e , l'équation (D.11) s'écrit :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \frac{\partial \phi (C_i^{aq})_k}{\partial t} N_i(\underline{x}) \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j N_j(\underline{x}) d\Omega_e + \int_{\Omega} \underline{D} \sum_{i=1}^{N^{dof}} (C_i^{aq})_k \nabla N_i(\underline{x}) \cdot \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j \nabla N_j(\underline{x}) d\Omega_e \\ = \int_{(\Gamma_{\Phi})^e} (\Phi_{imp})_k(\underline{x}) \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j N_j(\underline{x}) d\Gamma_e + \int_{(\Gamma_d^+)^e} \Phi_k^+(\underline{x}) \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j N_j(\underline{x}) d\Gamma_e + \\ \int_{(\Gamma_d^-)^e} \Phi_k^-(\underline{x}) \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j N_j(\underline{x}) d\Gamma_e + \int_{\Omega_e} r_k(\underline{x}) \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j N_j(\underline{x}) d\Omega_e + \int_{\Omega_e} r_k^{\xi}(\underline{x}) \sum_{j=1}^{N^{dof}} w_j N_j(\underline{x}) d\Omega_e \end{aligned} \quad (D.13)$$

La variation temporelle de la porosité ϕ est négligée :

$$\frac{\partial \phi (C^{aq})}{\partial t} \simeq \phi \frac{\partial (C^{aq})}{\partial t} \quad (D.14)$$

Les expressions étant vérifiées pour toutes les fonctions tests w_u , on a :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^{N^{dof}} \sum_{j=1}^{N^{dof}} \frac{\partial(C_i^{aq})_k}{\partial t} \int_{\Omega_e} \phi N_i(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega_e + \sum_{i=1}^{N^{dof}} \sum_{j=1}^{N^{dof}} \underline{C}_i^{aq} \int_{\Omega_e} \underline{D} \nabla N_i(\underline{x}) \cdot \nabla N_j(\underline{x}) d\Omega_e \\
&= \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_\Phi)^e} (\Phi_{imp})_k(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma_e + \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^+)^e} \Phi_k^+(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma_e \\
&+ \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^-)^e} \Phi_k^-(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma_e + \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{\Omega_e} r_k(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega_e + \sum_{j=1}^{N^{dof}} \int_{\Omega_e} r_k^\xi(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega_e
\end{aligned} \tag{D.15}$$

Le problème (D.15) s'écrit sous forme matricielle et est résolue indépendamment pour chaque espèce chimique k

trouver $\underline{C}_k^{aq} \in R^{N^{dof}}$ tel que :

$$\mathbf{V}_k^{ch} \frac{\partial \underline{C}_k^{aq}}{\partial t} + \mathbf{K}_k^{ch} \underline{C}_k^{aq} = \underline{F}_k^{ch} + \underline{R}_k^{ch} + \underline{R}_k^\xi \quad \forall k \in [1, N^{aq}] \tag{D.16}$$

où :

$$\begin{aligned}
(V_{i,j}^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \phi(\underline{x}) N_i(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega \\
(K_{i,j}^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} \underline{D}_k(\underline{x}) \nabla N_i(\underline{x}) \cdot \nabla N_j(\underline{x}) d\Omega \\
(F_j^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{(\Gamma_\Phi)^e} (\Phi_{imp})_k(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma + \int_{\Omega_e} r_k(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega \right) \\
(R_j^{ch})_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \left(\int_{(\Gamma_d^-)^e} \Phi_k^-(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma + \int_{(\Gamma_d^+)^e} \Phi_k^+(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Gamma \right) \\
(R_j^\xi)_k &= \sum_{e=1}^{N^e} \int_{\Omega_e} r_k^\xi(\underline{x}) N_j(\underline{x}) d\Omega
\end{aligned} \tag{D.17}$$

D.2.2 Discrétisation spatiale du problème dans les fissures

La discrétisation du problème de transport au sein de la fissure (section 6.2.3) est décrite pour l'espèce chimique k . La formulation variationnelle du système de transport réactif au sein de la fissure s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \forall (C^{aq})_k^+, \forall (C^{aq})_k^- \in X \\
& \int_{\Gamma^c} \frac{1}{4} \left(\frac{\partial (C^{aq})_k^+}{\partial t} + \frac{\partial (C^{aq})_k^-}{\partial t} \right) (w^+ + w^-) d\Gamma \\
& + \int_{\Gamma^c} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \nabla^{ts} ((C^{aq})_k^+ + (C^{aq})_k^-) \cdot \nabla^{ts} (w^+ + w^-) d\Gamma \\
& = \int_{\Gamma^c} \frac{1}{4} \left(r_k^{\xi+} + r_k^{\xi-} \right) (w^+ + w^-) d\Gamma \quad \forall w^+ \text{ et } w^- \in W
\end{aligned} \tag{D.18}$$

où $r_k^{\xi+} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ et $r_k^{\xi-} \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ représentent les contributions des réactions chimiques venant du milieu poreux et ∇^{ts} est la partie tangente du gradient (cf. équation (5.60)). $\underline{D}_k^c \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ est le vecteur de diffusion des espèces dans la fissure [$m^2 \cdot s^{-1}$], $(C^{aq})_k^+ \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur Γ_d^+ et $(C^{aq})_k^- \in \mathbb{R}^{N^{aq}}$ sur Γ_d^- sont les vecteurs concentration sur les lèvres de la fissure.

L'équation (D.18) est exprimée par la suite dans les domaines Γ_d^+ et Γ_d^- :

$$\begin{aligned}
& \forall (C^{aq})_k^+, (C^{aq})_k^- \in X \\
& \int_{\Gamma_d^+} \frac{1}{4} \left(\frac{\partial (C^{aq})_k^+}{\partial t} + \frac{\partial (C^{aq})_k^-}{\partial t} \right) w^+ d\Gamma + \int_{\Gamma_d^-} \frac{1}{4} \left(\frac{\partial (C^{aq})_k^+}{\partial t} + \frac{\partial (C^{aq})_k^-}{\partial t} \right) w^- d\Gamma \\
& + \int_{\Gamma_d^+} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \nabla^{ts} ((C^{aq})_k^+ + (C^{aq})_k^-) \cdot \nabla^{ts} (w^+) d\Gamma + \int_{\Gamma_d^-} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \nabla^{ts} ((C^{aq})_k^+ + (C^{aq})_k^-) \cdot \nabla^{ts} (w^-) d\Gamma \\
& = \int_{\Gamma_d^+} \frac{1}{4} \left(r_k^{\xi+} + r_k^{\xi-} \right) w^+ d\Gamma + \int_{\Gamma_d^-} \frac{1}{4} \left(r_k^{\xi+} + r_k^{\xi-} \right) w^- d\Gamma \quad \forall w^+ \text{ et } w^- \in W
\end{aligned} \tag{D.19}$$

L'approximation de Galerkin du problème variationnel est obtenue en approximant les espaces X et W par les espaces de dimensions finis X_h et W_h (cf. (D.10)). La même discrétisation du champ des concentrations et des fonctions tests (D.12) que le système continu est utilisé.

L'équation (D.19) s'écrit :

$$\forall k \in [1, N^{aq}]$$

$$\begin{aligned} & \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{\Gamma_d^+} \frac{1}{4} \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} \frac{\partial (C_j^{aq})^-}{\partial t} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} \frac{\partial (C_l^{aq})^-}{\partial t} N_l^- \right) w_i^+ N_i^+ d\Gamma^e \\ & + \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{\Gamma_d^-} \frac{1}{4} \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} \frac{\partial (C_j^{aq})^-}{\partial t} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} \frac{\partial (C_l^{aq})^-}{\partial t} N_l^- \right) w_i^- N_i^- d\Gamma^e + \\ & \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{\Gamma_d^+} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} (C_j^{aq})^- \nabla^{ts} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} (C_l^{aq})^- \nabla^{ts} N_l^- \right) \cdot w_i^+ \nabla^{ts} N_i^+ d\Gamma^e + \quad (D.20) \\ & \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{\Gamma_d^-} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} (C_j^{aq})^- \nabla^{ts} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} (C_l^{aq})^- \nabla^{ts} N_l^- \right) \cdot w_i^- \nabla^{ts} N_i^- d\Gamma^e \\ & = \int_{\Gamma_d^+} \frac{1}{4} \left(r_k^{\xi+} + r_k^{\xi-} \right) w_i^+ N_i^+ d\Gamma^e + \int_{\Gamma_d^-} \frac{1}{4} \left(r_k^{\xi+} + r_k^{\xi-} \right) w_i^- N_i^- d\Gamma^e \end{aligned}$$

L'expression discrétisée de l'équation (D.20) est vérifiée pour toutes les fonctions tests $w_i = w_i^+ = w_i^-$. La forme matricielle est résolue indépendamment pour chaque espèce chimique k :

trouver $\underline{C}_k^{aq} \in R^{N^{dof}}$ tel que :

$$\mathbf{V}^{chc} \frac{\partial \underline{C}_k^{aq}}{\partial t} + \mathbf{K}_k^{chc} \underline{C}_k^{aq} = \mathbf{V}^{chc} \underline{r}_k^{\xi} \quad \forall k \in [1, N^{aq}] \quad (D.21)$$

La fonction d'Heaviside $H([\underline{u}_n])$ représente ici le faite que le transport dans les fissures n'est pas simulé lorsque la fissure n'est pas ouverte. Le vecteur décrivant la contribution des réactions chimiques est discrétisé pour chaque nœud. Les matrices globales sont écrites ci-dessous :

$$\begin{aligned} \mathbf{V}^{chc} &= \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^+)^e} H([\underline{u}_n]) \frac{1}{4} \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} N_l^- \right) N_i^+ d\Gamma^e \\ & + \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^-)^e} H([\underline{u}_n]) \frac{1}{4} \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} N_l^- \right) N_i^- d\Gamma^e \quad (D.22) \\ \mathbf{K}_k^{chc} &= \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^+)^e} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} \nabla^{ts} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} \nabla^{ts} N_l^- \right) \cdot \nabla^{ts} N_i^+ d\Gamma^e \\ & + \sum_{e=1}^{N^e} \sum_{i=1}^{N^{dof}} \int_{(\Gamma_d^-)^e} \frac{1}{4} \underline{D}_k^c \left(\sum_{j \in \Gamma_d^+} \nabla^{ts} N_j^+ + \sum_{l \in \Gamma_d^-} \nabla^{ts} N_l^- \right) \cdot \nabla^{ts} N_i^- d\Gamma^e \end{aligned}$$

D.2.3 Résolution chimique

Cette annexe décrit une limite de la résolution chimique mise en place dans la section 6.2.2.

Lorsque deux solides ont des coefficients stœchiométriques proches la matrice jacobienne du système chimique est non inversible. Pour exemple, soit les deux réactions solides suivantes :



La matrice jacobienne associé au système est égal à :

$$\begin{pmatrix} \exp(\ln(C_A^{aq})) & 0. & 1. & 1. \\ 0. & \exp(\ln(C_B^{aq})) & 1. & 2. \\ 1. & 1. & 0. & 0. \\ 1. & 2. & 0. & 0. \end{pmatrix} \quad (\text{D.24})$$

Le déterminant de la matrice jacobienne est ici quasiment nul et donc le système ne peut être résolu. Dans le cas où l'espèce solide D est totalement dissoute, la matrice jacobienne est modifiée et son déterminant est non nul :

$$\begin{pmatrix} \exp(\ln(C_A^{aq})) & 0. & 1. & 1. \\ 0. & \exp(\ln(C_B^{aq})) & 1. & 2. \\ 1. & 1. & 0. & 0. \\ 0. & 0. & 0. & 1. \end{pmatrix} \quad (\text{D.25})$$

Ainsi, des problèmes peuvent apparaître lorsque la précipitation de l'ettringite est obtenue à partir de la dissolution de monosulfoaluminate étant donnée que les deux solides ont des coefficients proches.

Notons que la méthode de résolution utilisée dans le logiciel CHESS [Van der Lee 09] permet de contourner le problème. En effet, le logiciel résout les réactions solides indépendamment des autres réactions et prend en compte une réaction solide à la fois. Dans le cas de la réaction de précipitation, le solide ayant le coefficient de sursaturation le plus élevé est étudié.

Annexe E

Applications des Réactions Sulfatiques

Ce chapitre d'annexe détail des points sur les applications sur les Réactions Sulfatiques présenté dans le chapitre 9. Dans un premier temps, les paramètres volumiques et surfaciques de l'application 9.1.3 de la Réaction Sulfatique Externe sont donnés. Dans un deuxième temps, l'estimation des coefficients de sorption utilisée dans l'application de la Réaction Sulfatique Interne est détaillé.

E.1 Paramètres des mortiers des applications RSE

Les paramètres volumiques et surfaciques de l'application 9.1.3 de la Réaction Sulfatique Externe sont données respectivement pour les mortiers $M1$, $M2$ et $M3$ dans les Tableaux E.1, E.2 et E.3.

Les simulations ont été en moyenne effectuées sur 16 processeurs.

Composition du clinker					
C-S-H	Portlandite	Ettringite	Katoïte	Calcite	Porosité
Concentration [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)					
18.88	14.6	0.64	1.42	1.69	–
Fraction volumique					
0.288	0.157	0.115	0.05	0.015	0.25
Coefficient volumique					
E_m [GPa]	ν [–]	b_m [–]	N_m [MPa]	D_m [$m^2.s^{-1}$]	D_m^* [$m^2.s^{-1}$]
25.92	0.1477	0.53	74.18	1.17×10^{-11}	0.007
Coefficient surfacique				Longueur de maille	Pas de temps
σ_I [MPa]	w_I [$J.m^{-2}$]	R_n^0 [$Pa.m^{-1}$]	R_{ts}^0 [$Pa.m^{-1}$]	l_c [mm]	Δt^{mec} [mins]
120.	80.	$2.33e(15)$	$2.27e(15)$	0.3	10^{-7}

Tableau E.1: Estimation des propriétés volumiques et surfaciques des applications RSE pour le mortier $M1$.

Composition du clinker					
C-S-H	Portlandite	Ettringite	Katoïte	Calcite	Porosité
Concentration [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)					
21.48	27.73	0.946	2.09	2.66	–
Fraction volumique					
0.34	0.188	0.115	0.061	0.02	0.21
Coefficient volumique					
E_m [GPa]	ν [–]	b_m [–]	N_m [MPa]	D_m [$m^2.s^{-1}$]	D_m^* [$m^2.s^{-1}$]
29.97	0.18	0.37	72.4	6.5×10^{-12}	0.0039
Coefficient surfacique				Longueur de maille	pas de temps
σ_I [MPa]	w_I [$J.m^{-2}$]	R_n^0 [$Pa.m^{-1}$]	R_{ts}^0 [$Pa.m^{-1}$]	l_c [mm]	Δt^{mec} [mins]
153.	100.	$2.82e(15)$	$2.26e(15)$	0.3	10^{-7}

Tableau E.2: Estimation des propriétés volumiques et surfaciques des applications RSE pour le mortier $M2$.

Composition du clinker					
C-S-H	Portlandite	Ettringite	Katoïte	Calcite	Porosité
Concentration [$mol.L^{-1}$] (par volume de solution)					
21.44	27.93	0.65	1.54	1.2	–
Fraction volumique					
0.36	0.198	0.099	0.0474	0.00962	0.22
Coefficient volumique					
E_m [GPa]	ν [–]	b_m [–]	N_m [MPa]	D_m [$m^2.s^{-1}$]	D_m^* [$m^2.s^{-1}$]
29.49	0.157	0.448	71.75	9.07×10^{-12}	0.005
Coefficient surfacique				Longueur de maille	Pas de temps
σ_I [MPa]	w_I [$J.m^{-2}$]	R_n^0 [$Pa.m^{-1}$]	R_{ts}^0 [$Pa.m^{-1}$]	l_c [mm]	Δt^{mec} [mins]
153.	100.	$2.68e(15)$	$2.49e(15)$	0.3	10^{-7}

Tableau E.3: Estimation des propriétés volumiques et surfaciques des applications RSE pour le mortier $M3$.

E.2 Estimation des coefficients de sorption de la modélisation RSI

L'expression de la sorption des sulfates par les sites silanols, utilisé dans la modélisation de la RSIc de la section 9.2, est explicitée dans cette annexe.

Les quatre réactions de sorption de la section 9.2.1 sont réécrites en fonction des ions hydroxyde (OH^-) au lieu des ions hydrogènes (H^+) et sont synthétisées en deux réactions.

$CaSO_4^-$:

Les équations chimiques sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \equiv Si - OH + Ca^{2+} \rightleftharpoons \equiv Si - OCa^+ + H^+ \quad \log_{10} (K_{Ca^{2+}}^{ad}) = -7. \quad (1) \\ \equiv Si - OCa^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \equiv Si - OCaSO_4^- \quad \log_{10} (K_{CaSO_4^-}^{ad}) = 2.3 \quad (2) \end{array} \right. \quad (E.1)$$

Les équations de la loi d'action de masse donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_{Ca^{2+}}^{ad} a_{H^+}^{aq}}{C_{H^+}^{ad} a_{Ca^{2+}}^{aq}} = K_{Ca^{2+}}^{ad} \quad (1) \\ \frac{C_{CaSO_4^-}^{ad}}{C_{Ca^{2+}}^{ad} a_{SO_4^{2-}}^{aq}} = K_{CaSO_4^-}^{ad} \quad (2) \end{array} \right. \quad (E.2)$$

En utilisant la loi d'action de masse de l'eau , la première équation l'expression de la concentration adsorbée de calcium est déduite :

$$C_{Ca^{2+}}^{ad} = \frac{K_{Ca^{2+}}^{ad} C_{H^+}^{ad} a_{Ca^{2+}}^{aq}}{a_{H^+}^{aq}} = \frac{K_{Ca^{2+}}^{ad} C_{H^+}^{ad} a_{Ca^{2+}}^{aq} a_{OH^-}^{aq}}{K_{H_2O}^{aq}} \quad (E.3)$$

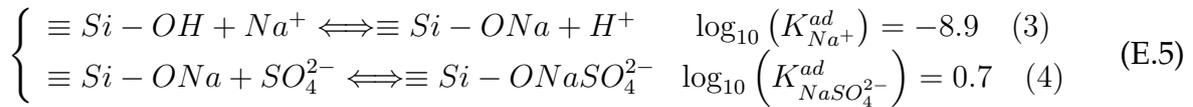
Ainsi, l'expression de la concentration adsorbée en $CaSO_4^-$ est :

$$C_{CaSO_4^-}^{ad} = \frac{K_{Ca^{2+}}^{ad} K_{CaSO_4^-}^{ad}}{K_{H_2O}^{aq}} C_{H^+}^{ad} a_{Ca^{2+}}^{aq} a_{OH^-}^{aq} a_{SO_4^{2-}}^{aq} \quad (E.4)$$

Ce qui donne un coefficient d'adsorption modifié tel que $\log_{10} (K_{CaSO_4^-}^{ad}) = 9.3$.

$NaSO_4^-$:

Les équations chimiques sont :



Les équations de la loi d'action de masse donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_{Na^+}^{ad} a_{H^+}^{aq}}{C_{H^+}^{ad} a_{Na^+}^{aq}} = K_{Na^+}^{ad} \quad (1) \\ \frac{C_{NaSO_4^{2-}}^{ad}}{C_{Na^+}^{ad} a_{SO_4^{2-}}^{aq}} = K_{NaSO_4^{2-}}^{ad} \quad (2) \end{array} \right. \quad (E.6)$$

Ainsi, l'expression de la concentration adsorbée en sulfate de sodium $NaSO_4^-$ est :

$$C_{NaSO_4^{2-}}^{ad} = \frac{K_{Ca^{2+}}^{ad} K_{CaSO_4^-}^{ad}}{K_{H_2O}^{aq}} C_{H^+}^{ad} a_{Na^+}^{aq} a_{OH^-}^{aq} a_{SO_4^{2-}}^{aq} \quad (E.7)$$

Le coefficient de sorption du sulfate de sodium vaut $\log_{10} (K_{NaSO_4^{2-}}^{ad}) = 5.8$.

Bibliographie

- [Affes 12] AFFES R. *Relations microstructure-fissuration-perméabilité dans les milieux granulaires cimentés*. Thèse de Doctorat Université de Montpellier II, 2012.
- [Aköz 99] AKÖZ F., TÜRKER F., KORAL S. et YÜZER N. Effects of raised temperature of sulfate solutions on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. *Cement and Concrete Research*, 1999, pp 29 : 537 – 544.
- [Al Schamaa 12] AL SCHAMAA M. *Etude du risque de développement d'une réaction sulfatique interne et de ses conséquences dans les bétons de structure des ouvrages nucléaires*. Thèse de Doctorat Université Paris-Est, 2012.
- [Al Schamaa 15] AL SCHAMAA M., LAVAUD D., DIVET L., NAHAS G. et TORRENTI J.-M. Influence of relative humidity on delayed ettringite formation. *Cement & Concrete Composites*, 2015, pp 58 : 14–22.
- [Al Schamaa 16] AL SCHAMAA M., LAVAUD S., DIVET L., COLLIAT J.B., NAHAS G. et TORRENTI J.-M. Influence of limestone filler and of the size of the aggregates on def. *Cement and Concrete Composites*, 2016, pp 71 : 175–180.
- [Albert 06] ALBERT B., GUY B. et DAMIDOT D. Water chemical potential : A key parameter to determine the thermodynamic stability of some hydrated cement phases in concrete? *Cement and Concrete Research*, 2006, pp 36 : 783–790.
- [Amir 08] AMIR L. *Modèles couplés en milieux poreux : transport réactif et fractures*. Thèse de Doctorat Université Paris Dauphine, 2008.
- [Asamoto 17] ASAMOTO S., MURANO K., KURASHIGE I. et NANAYAKKARA A. Effect of carbonate ions on delayed ettringite formation. *Construction and Building Materials*, 2017, pp 147 : 221 – 226.
- [Baghdadi 08] BAGHDADI N. *Modélisation du couplage chimico-mécanique d'un béton atteint d'une réaction sulfatique interne*. Thèse de Doctorat Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- [Baghdadi 09] BAGHDADI N., TOUTLEMONDE F. et SEIGNOL J.-F. Modélisation de l'effet des contraintes sur l'anisotropie de l'expansion dans les bétons atteints de réactions de gonflement interne. *Conférence AUGC : IUT de Bordeaux.*, 2009.
- [Baquerizo 16] BAQUERIZO L.G., MATSCHEI T. et SCRIVENER K. Impact of water activity on the stability of ettringite. *Cement and Concrete Research*, 2016, pp 79 : 31–44.

- [Barbarulo 02] BARBARULO R. *Comportement des Matériaux Cimentaires : actions des sulfates et de la température*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan - Université Lava Québec, 2002.
- [Barenblatt 62] BARENBLATT G. I. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fractures. *Advances In Applied Mechanics*, 1962, pp 7 : 55 – 129.
- [Baroghel-Bouny 94] BAROGHEL-BOUNY V. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Thèse de Doctorat Ecole nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [Bary 06] BARY B. et BEJAOUI S. Assessment of diffusive and mechanical properties of hardened cement pastes using a multi-coated sphere assemblage model. *Cement and Concrete Research*, 2006, pp 36 : 245–258.
- [Bary 08a] BARY B. Simplified coupled chemo-mechanical modeling of cement pastes behavior subjected to combined leaching and external sulfate attack. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, 2008, pp 32 : 1791– 1816.
- [Bary 08b] BARY B., RANC G., DURAND S. et CARPENTIER O. A coupled thermo-hydro-mechanical-damage model for concrete subjected to moderate temperatures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, pp 51 : 2847–2862.
- [Bary 14] BARY B., LETERRIER N., DEVILLE E. et LE BESCOP P. A global strategy for solving reactive transport equations. *Cement & Concrete Composites*, 2014, pp 19 : 70 – 83.
- [Béjaoui 06a] BÉJAOUI S., BARY B., NITSCHKE S., CHAUDANSON D. et BLANC C. Experimental and modeling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes. *Revue européenne de génie civil*, 2006, pp Vol 10 No9 : 1073–1106.
- [Béjaoui 06b] BÉJAOUI S., BARY B., NITSCHKE S., CHAUDANSON D. et BLANC C. Experimental and modeling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes. *Revue Européenne de Génie Civil*, 2006, pp 10 :9 : 1073–1106.
- [Bejaoui 07] BEJAOUI S. et BARY B. Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model. *Cement and Concrete Research*, 2007, pp 37 : 469 – 480.
- [Benboudjema 02] BENBOUDJEMA F. *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires*. Thèse de Doctorat Université de Marne la Vallée, 2002.
- [Benboudjema 08] BENBOUDJEMA F. et TORRENTI J.-M. Early-age behavior of concrete nuclear containments. *Nuclear Engineering and Design*, 2008, pp 238 : 2495 – 2506.
- [Bénet 17] BÉNET J.C., JAMIN F. et EL YOUSOUFI M.S. Chemical potential of a two-component liquid in porous media : The case of unsaturated soil. *Geomechanics for Energy and the Environnement*, 2017, pp 9 : 36 – 45.

- [Benkemoun 15] BENKEMOUN N., HAMMOOD M.N. et AMIRI O. Approche mésoscopique couplée pour le calcul de diffusivité dans un milieu fissuré. *22ème Congrès Français de Mécanique*, 2015.
- [Bergheau 19] BERGHEAU J.M. et LEBLOND J.B. Implémentation numérique et application de modèles de diffusion/réaction dans les solides. *14ème Colloque National en Calcul des Structures*, 2019.
- [Bernard 12] BERNARD F. et KAMALI-BERNARD S. Predicting the evolution of mechanical and diffusivity properties of cement pastes and mortars for various hydration degrees - a numerical simulation investigation. *Computational Materials Science*, 2012, pp 61 : 106 – 115.
- [Bichet 17] BICHET L. *Mécanisme de transport dans la fissuration des matériaux hétérogènes : application à la durée de vie d'exploitation des centrales nucléaires*. Thèse de Doctorat Université de Montpellier II, 2017.
- [Bisoffi-Sauve 16] BISOFFI-SAUVE M. *Etude des ouvrages maçonnés en pierre par la méthode des éléments discrets : caractérisation et modélisation du comportement cohésif des joints*. Thèse de Doctorat Université de Bordeaux, 2016.
- [Bisoffi-Sauve 19] BISOFFI-SAUVE M., MOREL S. et DUBOIS F. Modelling mixed mode fracture of mortar joints in masonry building. *Engineering Structures*, 2019, pp 182 : 316 – 330.
- [Bisschop 02] BISSCHOP J. et VANMIER J. G. Effect of aggregates on drying shrinkage microcracking. *Materials and Structures*, 2002, pp 35 : 453–461.
- [Blal 12] BLAL N., DARIDON L., MONERIE Y. et PAGANO S. Artificial compliance inherent to the intrinsic cohesive zone models : criteria and application to planar meshes. *International Journal of Fracture*, 2012, pp 178 : 71 – 83.
- [Blal 13] BLAL N. *Modélisation Micromécanique et identification inverse de l'endommagement par approches cohésives*. Thèse de Doctorat Université de Montpellier II, 2013.
- [Blanc 12] BLANC PH., LASSIN A., PIANTONE P., AZAROUAL A., JACQUEMET N., FABBRI A. et GAUCHER E.C. Thermoddem : A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, 2012, pp 27 : 2107 – 2116.
- [Bogdan 15] BOGDAN M. *Morphological multiscale modeling of cementitious materials - Application to effective diffusive properties prediction*. Thèse de Doctorat École Normale Supérieure de Cachan, 2015.
- [Bogue 52] BOGUE R. *La chimie du ciment Portland*. Edition Eyrolles, 1952.
- [Bouzabata 12a] BOUZABATA H., MULTON S., SELIER A. et HOUARI H. Effects of restraint on expansion due to delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research.*, 2012, pp 1024 – 1031.
- [Bouzabata 12b] BOUZABATA H., MULTON S., SELIER A. et HOUARI H. Swellings due to alkali-silica reaction and delayed ettringite formation : Characterisation of expansion isotropy and effect and moisture condition. *Cement and Concrete Composites.*, 2012, pp 34 : 349 – 356.

- [Bower 12] BOWER F. et GUDURU P.R. A simple finite element model of diffusion, finite deformation, plasticity and fracture in lithium ion insertion electrode materials. *Modeling and simulation in material science and engineering*, 2012, pp 20 : 045004.
- [Brassart 13] BRASSART L. et SUO Z. Reactive flow in solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2013, pp 61 : 61 – 77.
- [Brassart 16] BRASSART L., LIU Q. et SUO Z. Shear, dilation, and swap : Mixing in the limit of fast diffusion. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2016, pp 96 : 48–64.
- [Brassart 18] BRASSART L. et STAINIER L. Effective transient behaviour of inclusions in diffusion problems. *Journal of Applied Mechanics*, 2018, pp 98 (6) : 981–998.
- [Briffaut 10] BRIFFAUT M. *Etude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2010.
- [Briffaut 12] BRIFFAUT M., BENBOUDJEMA F. TORRENTI J.-M., COGNON E. et NAHAS G. Construction and building materials. *Materials and Structures*, 2012, pp 36 : 373 – 380.
- [Briffaut 13] BRIFFAUT M. et BENBOUDJEMA F. Etude à l'échelle mésoscopique des incompatibilités de déformation thermique et hydrique du béton. *31èmes Rencontres de l'AUGC : Ecole Normale Supérieure de Cachan*, 2013.
- [Brooks 05] BROOKS J.J. 30-year creep and shrinkage of concrete. *Magazine of Concrete Research*, 2005, pp 57 : 545–556.
- [Brunetaud 05] BRUNETAUD X. *Etude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton*. Thèse de Doctorat Ecole Centrale des Arts et Manufactures "Ecole Centrale Paris", 2005.
- [Budiansky 76] BUDIANSKY B. et O'CONNEL R.J. Elastic moduli of a cracked solid? *International Journal of Solids and Structures*, 1976, pp 12 : 81–97.
- [BuffoLacarrière 07] BUFFOLACARRIÈRE L., SELLEIER A., ESCADEILLAS G. et TURATSINZE A. Multiphase finite element modeling of concrete hydration. *Cement and Concrete Research*, 2007, pp 37 : 131 – 138.
- [Bui 16] BUI N.N. *Expansion and stresses induced by crystallization in cement-based materials in presence of sulfate*. Thèse de Doctorat Université ParisEst, 2016.
- [Campos 16] CAMPOS A., LÓPEZ C.M. et AGUADO A. Diffusion reaction model for the internal sulfate attack in concrete. *Construction and Building Materials*, 2016, pp 102 : 531–540.
- [Carrayrou 10] CARRAYROU J., HOFFMANN J., KNABNER P., KRÄUTLE S., DE DIEULEVEULT C. ERHEL J., VAN DER LEE J., LAGNEAU V., MAYER K.U. et MACQUARRIE K.T.B. Comparison of numerical methods for simulating strongly nonlinear and heterogeneous reactive transport problems the momas benchmark case. *Computational Geosciences*, 2010, pp 14 : 483–502.

- [Carrier 12] CARRIER B. et GRANET S. Numerical modeling of hydraulic fracture problem in permeable medium using cohesive zone model. *Engineering Fracture Mechanics*, 2012, pp Vol 79 : 312 – 328.
- [Cefis 08] CEFIS N. et COMIS C. A biphasic model for concrete subject to sulfate attack. *Frattura ed Integrità Strutturale*, 2008, pp 29 : 222 – 229.
- [Cefis 16] CEFIS N. *Mechanical effects of sulfate attack on concrete : experimental characterization and modeling*. Thèse de Doctorat Politecnico di Milano, 2016.
- [Cefis 17] CEFIS N. et COMI C. Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2017, pp 93 : 57 – 70.
- [Charpin 13] CHARPIN L. *Modèle micromécanique pour l'étude de l'anisotropie de la réaction alcali silice*. Thèse de Doctorat Université Paris-Est, 2013.
- [Charpin 14] CHARPIN L. et EHRLACHER A. Microporomechanics study of anisotropy of asr under loading. *Cement and Concrete Research*, 2014, pp 63 : 143 – 157.
- [Chuun 17] CHUUN P. *Modélisation du comportement thermo-hydro-chemo-mécanique des enceintes de confinement nucléaire en béton armé-précontraint*. Thèse de Doctorat Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.
- [Cohen 83] COHEN M.D. Modeling of expansive cements. *Cement and Concrete Research*, 1983, pp 13 : 519 – 528.
- [Constantinides 02] CONSTANTINIDES G. *The Elastic Properties of Calcium Leached Cement Pastes and Mortars : A MultiScale Investigation*. Thèse de Doctorat Massachusetts Institute of Technology, 2002.
- [Constantinides 04] CONSTANTINIDES G. et ULM F.-J. The effect of the two types of c-s-h on the elasticity of cement-based materials : Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research.*, 2004, pp 34 : 67 – 80.
- [Cook 99] COOK R. et HOVER K. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1999, pp 29 : 933 – 943.
- [Coussy 04] COUSSY O. *Poromechanics*. J. Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004.
- [Damidot 92] DAMIDOT D. et GLASSER F.-P. Thermodynamic investigation of the $CaOAl_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ system at $50^\circ C$ and $85^\circ C$. *Cement and Concrete Research*, 1992, pp 22 : 1179 – 1191.
- [Damidot 93] DAMIDOT D. et GLASSER F.P. Thermodynamic investigation of the $CaOAl_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ system at $25^\circ C$ and the influence of Na_2OH . *Cement and Concrete Research.*, 1993, pp 23 : 221 – 238.
- [Dauzères 10] DAUZÈRES D. *Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs*. Thèse de Doctorat Université de Poitiers, 2010.
- [De Dieuleveult 09] DE DIEULEVEULT C., ERHEL J. et KERN M. A global strategy for solving reactive transport equations. *Journal of Computational Physics*, 2009, pp 228 : 6395 – 6410.

- [De Sa 07] DE SA C. *Etude hydro-mécanique et thermo-mécanique du béton. Influence des gradients et des incompatibilités de déformation*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007.
- [De Windt 05] DE WINDT L., VAN DER LEE J. et SCHMITT J.-M. *Modélisation en géochimie des eaux : Concepts et applications en environnement*. AF 6 530. Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [De Windt 07] DE WINDT L., BRADREDDINE R. et LAGNEAU V. Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste : from dynamic leaching tests to disposal scenarios. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, pp 139 : 529 – 536.
- [Delaume 17] DELAUME E. *Méthode de raffinement local adaptatif multiniveaux pour la fissuration des matériaux hétérogènes*. Thèse de Doctorat Université Montpellier II, 2017.
- [Diamond 00] DIAMOND S. The relevance of laboratory studies on delayed ettringite formation to DEF in field concretes. *Cement and Concrete Research.*, 2000, pp 30 : 1987 – 1991.
- [Diamond 02] DIAMOND S. Delayed ettringite formation - a current assessment. *international RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, 2002.
- [Ding 18] DING J., REMMERS J.J.C., LESZCZYNSKI S. et HUYGHE J. Swelling driven crack propagation in large deformation in ionized hydrogel. *Journal of Applied Mechanics*, 2018, pp 85 (2) : DOI : 10.1115/1.4038698.
- [Divet 98] DIVET L. et RANDRIAMBOLOLONA R. Delayed ettringite formation : the effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase. *Cement and Concrete Research*, 1998, pp 28 No 3 : 357 – 363.
- [Djerbi 08] DJERBI A., BONNET S., KHELIDJ A. et BAROGHELBOUNY V. Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete. *Cement and Concrete Research*, 2008, pp 38 : 877 – 883.
- [Do 08] DO D. P. *Application des approches d'homogénéisation à l'étude des propriétés thermohydromécaniques des roches. Application aux argilites*. Thèse de Doctorat Intitut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [Dormieux 06] DORMIEUX L., KONDO D. et ULM F.J. *MicroPoro Mechanics*. Wiley, 2006.
- [Dormieux 09] DORMIEUX L. et LEMARCHAND E. Modélisation macroscopique du transport diffusif. Apport des méthodes de changement d'échelle d'espace. *Oil and Gas Science and Technology*, 2009, pp Vol. 55, No. 1 : 15–34.
- [Dubois 10] DUBOIS F., RAADJAÏ F., BERTHIER Y., CHAREYRE B., CHEVOIR F., COMBE G., DAUDON D., DONÉ F., EL YOUSSEFI S., JEAN M., MAURY B., MC NAMARA S., RENOUF M., RICHEFEU V., ROUX J.N., SCHOLTÈS L., TOPIN V., VILLARD P. et VOIVRET C. *Modélisation numérique discrète des matériaux granulaires*. Lavoisier, 2010.
- [Dubois 11] DUBOIS F., JEAN M., RENOUF M., MOZUL R., MARTIN A. et BAGNERIS M. LMGC90, colloque national en calcul des structures. *Giens.*, 2011.

- [Dufour 08] DUFOUR F. *Contribution à la modélisation numérique de la fissuration des structures en béton avec prise en compte du fluage et estimation de la perméabilité*. Thèse de Doctorat Université de Nantes, 2008.
- [Dugdale 60] DUGDALE D. S. Yielding of steel sheets containing slits. *J. Mech. Phys. Solids*, 1960, pp 8 : 100 – 104.
- [Dunant 10] DUNANT C.F. et SCRIVENER K.L. Micro-mechanical modelling of alkali-silica-reaction-induced degradation using the amie framework. *Cement and Concrete Research*, 2010, pp 40 : 517 – 525.
- [Eddy 17] EDDY L., AWASTHI A., MATSUMOTO K., NAGAI K. et ASAMOTO S. Mesoscopic analysis of different expansion causes in concrete by 3d rigid body spring model. *Seisan Kenkyu*, 2017, pp Volume 69, Issue 4 : 181–185.
- [El Hachem 11] EL HACHEM R., ROZIÈRE E., GRONDIN F. et LOUKILI A. Etude multicritères de l'attaque sulfatique externe du béton. *Séminaire International, Innovation & Valorisation en génie civil & matériaux de construction*, 2011.
- [El Hachem 12a] EL HACHEM R., ROZIÈRE E., GRONDIN F. et LOUKILI A. Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of portland cement based mortars exposed to external sulphate attack. *Cement and Concrete Research*, 2012, pp 42 : 1327 – 1335.
- [El Hachem 12b] EL HACHEM R., ROZIÈRE E., GRONDIN F. et LOUKILI A. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 2012, pp 34 : 357 – 364.
- [Erhel 13] ERHEL J., SABIT S. et DE DIEULEVEULT C. Solving partial differential algebraic equations and reactive transport models. *Computational Science, Engineering and Technology Series*, 2013, pp 13 : 151 – 169.
- [Erhel 18] ERHEL J. et MIGOT T. Characterizations of solutions in geochemistry : existence, uniqueness, and precipitation diagram. *Computational Geosciences*, 2018, pp 1 – 13.
- [Famy 01] FAMY C., SCRIVENER K.L., ATKINSON A. et BROUGH A.R. Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research*, 2001, pp 31 : 795 – 803.
- [Fancello 08] FANCELLO E.A., PONTHOT J.P. et STAINIER L. A variational framework for nonlinear viscoelastic models in finite deformation regime. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2008, pp 215, 400 – 408.
- [Flatt 08] FLATT R.J. et SCHERER G.W. Thermodynamics of crystallization stresses in def. *Cement and Concrete Research*, 2008, pp Vol 38 : 325 – 336.
- [Gallé 04] GALLÉ C., PEYCELLON H. et LE BESCOP P. Effect of an accelerated chemical degradation on water permeability and pore structure of cementbased materials. *Advances in Cement Research*, 2004, pp 16 (3) : 105–114.
- [Garboczi 97a] GARBOCZI E.-J. et BENTZ D.-P. Analytical formulas for interfacial transition zone properties. *Cement Based Material*, 1997, pp 6 : 99 – 108.

- [Garboczi 97b] GARBOCZI E.J. Stress, displacements, and expansive cracking around a single spherical aggregate under different expansive conditions. *Cement and Concrete Research.*, 1997, pp Vol 27 No 4 : 495 – 500.
- [Gatuingt 15] GATUINGT F. et PIERRE S. Influence of the macroporosity and the mesostructure on the dynamic properties of concrete. *Computational Modelling of Concrete Structures, EuroC 2014*, 2015, pp 283 – 293.
- [Giorla 15] GIORLA A. B., DUNANT C. et SCRIVENER K. Influence of visco-elasticity on the stress development induced by alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 2015, pp 70 : 1 – 8.
- [Gonzales 00] GONZALES O. Exact energy and momentum conserving algorithms for general models in nonlinear elasticity. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2000, pp 190 (13-14), 1763 – 1783.
- [Graf 07] GRAF L. Effect of relative humidity on expansion and microstructure of heat-cured mortars. rd139. *Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.*, 2007.
- [Granger 95] GRANGER L. *Comportement différé du béton dans les enceintes de centrales nucléaires : analyse et modélisation*. Thèse de Doctorat Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- [GrattanBellew 98] GRATANBELLEW P.E., BEAUDOIN J.J. et VALLÉ V.G. Effect of aggregate particle size and composition on expansion of mortar bars due to delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 1998, pp 28 (8) : 1147 – 1156.
- [Grimal 07] GRIMAL E. *Caractérisation des effets du gonflement provoqué par la réaction alcali-silice sur le comportement mécanique d'une structure en béton*. Thèse de Doctorat Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2007.
- [Gromov 12] GROMOV M. *Introduction aux mystères. Texte issu des citations de Claude Bernart et d'Albert Einstein*. Actes Sud, 2012.
- [Haas 15] HAAS J. et NONAT A. From C-S-H to C-A-S-H : Experimental study and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, 2015, pp 68 : 124 – 138.
- [Haeckerd 05] HAECKERD C.-J., GARBOCZIA E.J., BULLARD J.W., BOHN R.B., SUN Z., SHAH S.P. et VOIGT T. Modeling the linear elastic properties of portland cement paste. *Cement and Concrete Research.*, 2005, pp 35 : 1948 – 1960.
- [Haelewyn 17] HAELEWYN J., SEMETE P., MATHIEU JP., ESCOFFIER F., MICHELPONNELLE S., HAMON F. et BUCHOUD E. A numerical clone for vercors mock-up. *23^{ème} Congrès Français de Mécanique*, 2017.
- [Haller 15] HALLER X. *Modélisation du comportement élastique des matériaux nanoporeux : application au combustible UO2*. Thèse de Doctorat Université de Montpellier, 2015.
- [Hammood 17] HAMMOOD M.N. *A Meso-Macro Numerical Approach for Chloride Diffusivity Modeling : Taking into Account Chloride Binding and Crack Evolution in Concrete*. Thèse de Doctorat Université de Nantes, 2017.

- [Hashin 02] HASHIN Z. et MONTEIRO P.J.M. An inverse method to determine the elastic properties of the interphase between the aggregate and the cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2002, pp 32 : 1291 – 1300.
- [Hauret 06] HAURET P. et LE TALLEC P. Energy-controlling time integration methods for nonlinear elastodynamics and lowvelocity impact. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2006, pp 195, 4890 – 4916.
- [Hekal 02] HEKAL E.E., KISHAR E. et MOSTAFA H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. *Cement and Concrete Research*, 2002, pp 32 : 1421 – 1427.
- [Helfer 15] HELFER T., MICHEL B., PROIX J.-M., SALVO M., SERCOMBE J. et CASELLA M. Introducing the open-source mfront code generator : Application to mechanical behaviours and material knowledge management within the pleiades fuel element modelling platform. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2015, pp 70 5 : 994 – 1023.
- [Heukamp 03] HEUKAMP F.H. *Chemomechanics of Calcium Leaching of Cement-Based Materials at Different Scales : The Role of CH-Dissolution and C-S-H-Degradation on Strength and Durability Performance of Materials and Structures*. Thèse de Doctorat Massachusetts Institute of Technology, 2003.
- [Hilaire 14] HILAIRE A. *Etude des déformations différées des bétons en compression et en traction, du jeune au long terme : application aux enceintes de confinement*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2014.
- [Honorio 15] HONORIO T. *Modelling Concrete Behaviour At EarlyAge : Multiscale Analysis And Simulation Of A Massive Disposal Structure*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2015.
- [Honorio 16] HONORIO T., BARY B. et BENBOUDJEMA F. Multiscale estimation of ageing viscoelastic properties of cement-based materials : A combined analytical and numerical approach to estimate the behaviour at early age. *Cement and Concrete Research*, 2016, pp 87 : 137 – 155.
- [Honorio 19] HONORIO T., BENBOUDJEMA F., BORE T., FERHAT M. et VOURC'H E. The pore solution of cement-based materials : structure and dynamics of water and ions from molecular simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, pp 21 : 11111–11121.
- [Idiart 09] IDIART A.E. *Coupled analysis of degradation processes in concrete specimens at the meso-level*. Thèse de Doctorat Universitat Politècnica de Catalunya, 2009.
- [Idiart 11] IDIART A.E, LÓPEZ C.M. et CAROL I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack : A meso-scale model. *Cement and Concrete Composite*, 2011, pp 33 : 411 – 423.
- [Idiart 12] IDIART A.E, BISSCHOP J., CABALLERO A. et LURA P. A numerical and experimental study of aggregate-induced shrinkage cracking in cementitious composites. *Cement and Concrete Research*, 2012, pp 42 : 272 – 281.

- [Iffstar 07] IFFSTAR . *Méthodes d'essai des LPC no 66 : réactivité du béton vis à vis d'une réaction sulfatique interne*. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.
- [Irbe 19] IRBE L., BEDDOE R.E. et HEINZ D. The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 2019, pp 116 : 71 – 80.
- [Ishida 09] ISHIDA T., IQBAL P.O.N. et ANH H.T.L. Modeling of chloride diffusivity coupled with non-linear binding capacity in sound and cracked concrete. *Cement and Concrete Research.*, 2009, pp 30 : 913–923.
- [Jabbour 18] JABBOUR J. *Méthodes d'essais de vieillissement accéléré des bétons à l'échelle des ouvrages*. Thèse de Doctorat Université ParisSaclay, 2018.
- [Jean 99] JEAN M. The non-smooth contact dynamics method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1999, pp 177, 235 – 257.
- [Jebli 17] JEBLI M. *Caractérisation à l'échelle locale des propriétés mécaniques de l'interphase pâte de ciment-granulat et application à la lixiviation*. Thèse de Doctorat Université de Montpellier II, 2017.
- [Jebli 18] JEBLI M., JAMIN F., MALACHANNE E., GARCIA DIAZ E. et EL YOUSOUFI M.S. Experimental characterization of mechanical properties of the cement-aggregate interface in concrete. *Construction and Building Materials*, 2018, pp 161 : 16–25.
- [Jeong 17] JEONG J., RAMÉZANI H. et LEKLOU N. Porous-micro-dilatation theory for random crystallization : Monte carlo simulation for delayed ettringite formation. *Acta Mechanica*, 2017, pp 228 issue 9 : 3223 – 3249.
- [Jourdain 14] JOURDAIN X. *Etude numérique méso-macro des propriétés de transfert des bétons fissurés*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2014.
- [Kamali-Bernard 09] KAMALI-BERNARD S., BERNARD F. et PRINCE W. Computer modelling of tritiated water diffusion test for cement based materials. *Computational Materials Science.*, 2009, pp 45 :528 – 535.
- [Karihaloo 95] KARIHALOO B.L. *Fracture mechanics and structural concrete*. Longman Scientific & Technical., 1995.
- [Kchakech 16] KCHAKECH B. *Etude de l'influence de l'échauffement subi par un béton sur le risque d'expansions associées à la Réaction Sulfatique Interne*. Thèse de Doctorat Université Paris-Est, 2016.
- [Ke 08] KE Y. *Caractérisation du comportement mécanique du bétons de granulats léger : expérimentation et modélisation*. Thèse de Doctorat Université Cergy-Pontoise, 2008.
- [Keinde 13] KEINDE D., KAMALI-BERNARD S., BERNARD F. et CISSE I. Modélisation numérique 3D des bétons : étude de l'influence de la zone de transition de l'interface matrice/granulats sur le comportement mécanique en compression. *31èmes Rencontres de l'AUGC.*, 2013.

- [Keinde 14] KEINDE D. *Etude du béton à l'échelle mesoscopique : simulation numérique et tests de microindentation*. Thèse de Doctorat INSA Rennes, 2014.
- [Kondo 04] KONDO D. et DORMIEUX L. Approche micromécanique du couplage perméabilité-endommagement. *Compte Rendu Mécanique*, 2004, pp 332 : 135–140.
- [Krom 99] KROM A.H.H., KOERS R.W.J. et BAKKER A. Hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1999, pp 47 : 971–992.
- [Lagier 11] LAGIER F., JOURDAIN X., DE SA C., BENBOUDJEMA F. et COLLIAT J.B. Numerical strategies for prediction of drying cracks in heterogeneous materials : Comparison upon experimental results. *Engineering Structures*, 2011, pp 33 : 920–933.
- [Lalan 16] LALAN P. *Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation*. Thèse de Doctorat Docteur de l'École des Mines de Paris, 2016.
- [Larbi 13] LARBI B., DRIDI W., LE BESCOP P., DANGLA P. et PETIT L. Link between microstructure and tritiated water diffusivity in mortars. *EPJ Web of Conferences.*, 2013, pp DOI :10.1051/ epjconf / 201 35601006.
- [Larive 98] LARIVE C. *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques*. Thèse de Doctorat Ecole National des Ponts et Chaussées, 1998.
- [Le Bellego 01] LE BELLEGO C. *Couplages chimio-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : Etude expérimentale et analyse numérique*. Thèse de Doctorat Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2001.
- [Le Roy 94] LE ROY R. et DE LARRAD F. A discussion on the paper "concrete : a three phase material" by a.u. nilsen and p.j.m monteiro. *Cement and Concrete Research*, 1994, pp 24 : 189–193.
- [Le Roy 95] LE ROY R. *Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances*. Thèse de Doctorat Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- [Le 11] LE T.T.H. *Modélisation multi-échelle des matériaux viscoélastiques hétérogènes : application à l'identification et à l'estimation du fluage propre d'enceintes de centrales nucléaires*. Thèse de Doctorat Université Paris-Est, 2011.
- [Leblond 17] LEBLOND J.B., BERGHEAU J.M., LACROIX R. et HUIN D. Implementation and application of some nonlinear models of diffusion/reaction in solids. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2017, pp 132 : 8 – 26.
- [Lefebvre 16] LEFEBVRE E. *Stratégie de modélisation pour suivre des fissures existantes dans une structure en béton armé précontrainte*. Thèse de Doctorat Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University, 2016.

- [Leklou 08] LEKLOU N. *Contribution à la connaissance de la réaction sulfatique interne*. Thèse de Doctorat Université Paul-Sabatier Toulouse III, 2008.
- [Leklou 16] LEKLOU N., NGUYEN V.-H. et MOUNANGA P. The effect of the partial cement substitution with fly ash on delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2016, pp Volume 21, Issue 4 : 1359–1366.
- [Lemaitre 09] LEMAITRE J., CHABOCHE J.-L., BENALLAL A. et DESMORAT R. *Mécanique des matériaux solides. 3ème édition*. DUNOD, 2009.
- [Lemarchand 02] LEMARCHAND E., DORMIEUX L. et ULM F.-J. Elements of micromechanics of asr-induced swelling in concrete structures. *Concrete Science and Engineering*, 2002, pp Vol 4 : 12 – 22.
- [Li 96] LI G., LE BESCOP P. et MORANVILLE M. Expansion mechanism associated with the secondary formation of the u phase in cement-based systems containing high amounts of Na₂SO₄. *Cement and Concrete Research.*, 1996, pp 26 : 195 – 201.
- [Li 01] LI J. et YAO Y. A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 2001, pp 31 : 1203 – 1206.
- [Li 17] LI G., WANG K. et LI Y.W. Multi-timescale high-accuracy modeling of hydro-mechanically coupled processes in fluid-saturated poroelastic media. *Computers and Geotechnics*, 2017, pp 85 : 41 – 50.
- [Liaudat 18] LIAUDAT J. *Experimental and numerical study of the effect of stress on ASR expansions in concrete*. Thèse de Doctorat School of Civil Engineering of Barcelona, 2018.
- [Limousin 07] LIMOUSIN G., GAUDET J.-P., CHARLET L., SZENKNECT S., BARTHÈS V. et KRIMISSA M. Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 2007, pp 22 : 249 – 275.
- [Liu 16] LIU Q.-F., LI L.-Y. et YANG J. Numerical examination of aggregate shape effect on chloride electromigration in concrete using multi-component ionic transport models. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2016.
- [Lotenbach 10] LOTENBACH B., BARY B., LE BESCOP P., SCHMIDT T. et LETERRIER N. Sulfate ingress in portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2010, pp 40 : 1211 – 1225.
- [Lothenbach 19] LOTHENBACH B., KULIK D., MATSCHEI T., BALONIS M., BAQUERIZO L., DILNESA B.Z., MIRON D.G. et MYERS R. Cemdata18 : A chemical thermodynamic database for hydrated portland cements and alkaliactivated materials. *Cement and Concrete Research*, 2019, pp 115 : 472–506.
- [Lura 04] LURA P. et BISSCHOP J. On the origin of eigenstresses in hightweight aggregate concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2004, pp 26 : 445 – 452.

- [Lyubimova 62] LYUBIMOVA T.Y. et PINUS E.R. Crystallization structure in the contact zone between aggregate and cement in concrete. *Colloid J.USSR*, 1962, pp Vol 24 No 25 : 491–498.
- [Ma 15] MA Y., SHEN Y., QIAN J. et JIA X. Adsorption behaviour of sulfate in early cement hydration. *Advances in Cement Research*, 2015, pp 27 (4) : 225 – 232.
- [Madani 15] MADANI T. *Identification expérimentale de comportements élastoplastiques de matériaux hétérogènes pour des sollicitations complexes*. Thèse de Doctorat Université de Montpellier, 2015.
- [Malachane 16] MALACHANE E., SALGUES M., JEBLI M. et JAMIN F. A cohesive zone model for the characterisation of the interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregates. *VII European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering*, 2016.
- [Malbois 16] MALBOIS M., SOCIÉ A., DARQUENNES A. AND DE SAC. et BENBOUDJEMA F. Experimental and numerical analysis of drying shrinkage on cement-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, pp Vol 77, No12 : 3161 – 3172.
- [Malbois 17] MALBOIS M., DIVET L., LAVAUD S. et TORRENTI J.M. Experimental study on effects of aggregates mineralogical composition and preservation conditions on def in concrete. *Swelling Concrete in Dams and Hydraulic Structures*, 2017.
- [Malbois 19] MALBOIS M., NEDJAR B., LAVAUD S., ROSPAR C., DIVET L. et TORRENTI J.-M. On DEF expansion modelling in concrete structures under variable hydric conditions. *Construction and Building Materials*, 2019, pp 207 : 396–402.
- [Martin 10] MARTIN R.-P. *Analyse sur structures modèles des effets mécaniques de la réaction sulfatique interne du béton*. Thèse de Doctorat Université Paris-Est, 2010.
- [Martin 13] MARTIN R.P., METALSSI O.O. et TOUTLEMONDE F. Importance of considering the coupling between transfer properties, alkali leaching and expansion in the modelling of concrete beams affected by internal swelling reactions. *Construction and Building Materials*, 2013, pp 49 23–30.
- [Marty 09] MARTY N.C.M., TOURNASSAT C., BRUNOL A., GIFFAUT E. et GAUCHER E.C. Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions. *Journal of Hydrology*, 2009, pp 364 : 58–72.
- [Mayer 02] MAYER U.K., FRIND E. O. et BLOWES D. W. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, 2002, pp 38 (9), 1 – 21.
- [Mayer 11] MAYER K. U., AMOS R. T., MOLINS S. et GÉRARD F. *Groundwater Reactive Transport Models, Chapter 8 : Reactive Transport Modeling in*

- Variably Saturated Media with MIN3P : Basic Model Formulation and Model Enhancements*. Bentham ebooks, 2011.
- [Mazars 84] MAZARS J. *Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure*. Thèse de Doctorat Université Paris 6, 1984.
- [Mehta 73] MEHTA P.K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research.*, 1973, pp 3 : 1 – 6.
- [Metalssi 16] METALSSI O. O., KCHAKECH B., LAVAUD S. et GODART B. A new model for the analysis of the structural/mechanical performance of concrete structures affected by DEF case study of an existing viaduct. *Structural Concrete*, 2016, pp Volume 17, Issue 6 : 1104–1113.
- [Michel 94] MICHEL J.C., SUQUET P. et THÉBAUD F. Une modélisation du rôle des interfaces dans le comportement des composites à matrice métallique. *Revue Européenne des Éléments*, 1994, pp 3 (4), 573 – 595.
- [Miehe 16] MIEHE C., DAL H., SCHANZEL L.-M. et RAINA A. A phase-field model for chemo-mechanical induced fracture in lithium-ion battery electrode particles. *International journal for numerical methods in engineering*, 2016, pp 106 : 683 – 711.
- [Miura 15] MIURA T., YAMATO Y. et NAKAMURA H. Fundamental study of crack propagation of external sulfate attack with mesoscale analysis system for coupled chemo-mechanical behaviours. *9th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures : Berkeley USA*, 2015.
- [Miura 17] MIURA T., MARUYAMA I., NAKAMURA H. et YAMMOTO Y. Feedback system of ion transfer through cracks during deterioration of mortar due to sulfate attack evaluated by rbsm-truss network model. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2017, pp Volume 15 : 610–626.
- [Miura 18] MIURA T., NAKAMURA H. et YAMMOTO Y. Development of multiscale modelling for cementitious materials damaged by expansion crack to evaluate size dependency of sulfate attack. *6th European Conference on Computational Mechanics (ECCM 6)*, 2018.
- [Mohammadnejad 13] MOHAMMADNEJAD T. et KHOEI A.R. An extended finite element method for hydraulic fracture propagation in deformable porous media with the cohesive crack model. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2013, pp 73 : 77–95.
- [Monerie 00] MONERIE Y. *Fissuration des matériaux composites : rôle de l'interface fibre/matrice*. Thèse de Doctorat Université d'Aix-Marseille II, 2000.
- [Monerie 01] MONERIE Y. et ACARY V. Formulation dynamique d'un modèle de zone cohésive tridimensionnel couplant endommagement et frottement. *Revue européenne des éléments finis*, 2001, pp 10 : 489 – 503.
- [Moreau 99] MOREAU J.-J. Numerical aspects of the sweeping process. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1999, pp 177, 329 – 349.

- [Morel 72] MOREL F. et MORGAN J. A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. *Environment Science Technology*, 1972, pp 6 (1) : 58 – 67.
- [Morenon 17a] MORENON P. *Modélisation des réactions de gonflement interne des bétons avec prise en compte des couplages poro mécanique et chimiques*. Thèse de Doctorat Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.
- [Morenon 17b] MORENON P., MULTON S., SELIER A., GRIMAL E., HAMON F. et BOURDAROT E. Impact of stresses and restraints on asr expansion. *Construction and Building Materials*, 2017, pp 140 : 58–74.
- [Mori 57] MORI T. et TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica.*, 1957, pp Vol 21 No 5 : 571 – 574.
- [Mrani 97] MRANI I., BÉNET J.C., FRAS G. et ZRIKEM Z. Two dimensional simulation of deshydration of highly deformable gel : moisture content, stress and strain field. *Drying technology*, 1997, pp 15 (9) : 131 – 138.
- [Multon 03] MULTON S. *Évaluation expérimentale et théorique des effets mécaniques de l'alcaliréaction sur des structures modèles*. Thèse de Doctorat Université Marnela Vallée, 2003.
- [Multon 17] MULTON S., SELIER A., GRIMAL E. et BOURDAROT E. Structure damaged by ASR and DEF : Improving the Prognosis of Structures Damaged by Expansive Concrete with Physico-Chemical Modeling. *Sweeling Concrete in Dams and Hydraulic Structures*, 2017, pp 80–105.
- [Myers 15] MYERS R.P., L'HÔPITAL E., PROVIS J.L. et LOTHENBACH B. Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. *Cement and Concrete Research*, 2015, pp 68 : 83 – 93.
- [Nardi 14] NARDI A., IDIART A., TRICHERO P., MANUEL L., D VRIES L.M. et MOLINERO J. Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry. *Computers & Geosciences*, 2014, pp 69, 10 – 21.
- [Neji 14] NEJI M. *Modélisation chimie-mécanique et simulation numérique du comportement expansif de résines échangeuses d'ions enrobées dans une matrice cimentaire*. Thèse de Doctorat Université Lille 1, 2014.
- [Neville 00] NEVILLE A.M. *Propriétés du béton*. Eyrolles, 2000.
- [Nguyen 10] NGUYEN T.D. *Apport de la modélisation mésoscopique dans la prédiction des écoulements dans les ouvrages en béton fissuré en conditions d'accident grave*. Thèse de Doctorat Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2010.
- [Nguyen 11] NGUYEN N.B, GIRAUD A. et GRGIC D. A composite sphere assemblage model for porous oolitic rocks. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 2011, pp 48 : 909 – 921.
- [Nilenius 14] NILENIUS F., LARSSON F., LUNDGREN K. et RUNESSON K. Computational homogenization of diffusion in three-phase mesoscale concrete. *Computational Mechanics*, 2014, pp 54 : 461 – 472.

- [Nilenius 15] NILENIUS F., LARSSON F., LUNDGREN K. et RUNESSON K. Mesoscale modelling of crack-induced diffusivity in concrete. *Computational Mechanics*, 2015, pp 55 (2) : 359 – 370.
- [Nilsen 93] NILSEN A. U. et MONTEIRO J. M. Concrete : a three phase material. *Cement and Concrete Research*, 1993, pp 23 : 147–151.
- [Noiriel 05] NOIRIEL C. *Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées*. Thèse de Doctorat Docteur de l'École des Mines de Paris, 2005.
- [Oliveira 13] OLIVEIRA I., CAVALARO H.P. et AGUADO A. New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2013, pp 43 : 95–104.
- [Ollivier 08] OLLIVIER J.P., VICHOT A.V., CAPMAS A., NONAT A., TORRENTI J.-M., DAMIDOT D., LE BESCOP P., PONS G., GUÉRINET M., ACKER P., GUIRAUD P., ROUGEAU P., BAROGHEL-BOUNY V., CUSSIGH F., LAURENS S., GAGNÉ R., CAPRA B., LINGER L., CARLES-GIBERGUES A., HONAIN H., ESCADEILLAS G., COLINA H., ROBERT F., DEBICKI G., FRYDA H., SAUCIER F., LAMBERET S., SCRIVENER K., GUINOT D. et SOMMAIN D. *La durabilité des bétons*. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- [Ouedraogo 07] OUEDRAOGO F., CHERBLANC F. et BÉNET J.C. Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. cas du transport de matière sous contraintes en milieu biphasique, élastique, hygroscopique. *18^{ème} Congrès Français de Mécanique*, 2007.
- [Ouyang 88] OUYANG C., NANNI A. et CHANG W.F. Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar : two types of chemical attack. *Cement and Concrete Research*, 1988, pp 18 : 699 – 709.
- [Papachristos 17] PAPACHRISTOS E., SCHOLTÈS L., DONZÉ V. et CHAPEYRE B. Intensity and volumetric characterizations of hydraulically driven fractures by hydro-mechanical simulations. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2017, pp Vol 93 : 163 – 178.
- [Parkhurst 15] PARKHURST D. L. et WISSMEIER L. Phreeqrm : A reaction module for transport simulators based on the geochemical model phreeqc. *Advances in Water Resources*, 2015, pp 8. : 176 – 189.
- [Patel 16] PATEL R.A, PHUNG Q.T., SEETHARAM S.C., PERKO J., JACQUE D., MAES N., DE SCHUTTER G., YE G. et VAN BREUGEL K. Diffusivity of saturated ordinary portland cement-based materials : A critical review of experimental and analytical modelling approaches. *Cement and Concrete Research*, 2016, pp 90 : 52 – 72.
- [Pavoine 12] PAVOINE A., BRUNETAUD X. et DUVET L. The impact of cement parameters on delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Composites.*, 2012, pp 34 : 521 – 528.

- [Pelissou 09] PELISSOU C., BACCOU J., MONERIE Y. et PERALES F. Determination of the size of the representative volume element for random quasi-brittle composites. *International Journal of Solids and Structures.*, 2009, pp 46 : 2842 – 2855.
- [Perales 05] PERALES F. *Fissuration des matériaux à gradient de propriétés. Application au Zircaloy hydruré.* Thèse de Doctorat Université de Montpellier II, 2005.
- [Perales 08] PERALES F, BOURGEOIS S., CHRYSOCHOOS A. et MONERIE Y. Two field multibody method for periodic homogenization in fracture mechanics of non linear heterogeneous materials. *Engineering Fracture Mechanics*, 2008, pp 75 : 3378 – 3398.
- [Perko 15] PERKO J, MAYER K.U., KOSAKOWSKI G., DE WINDT L., GOVAERTS J., JACQUES D., SU D. et C. L. MEEUSSEN J. Decalcification of cracked cement structure. *Computers and Geosciences*, 2015.
- [Piar 04] PIAR B. Pelicans : Un outil d'implémentation de solveurs d'équations aux dérivées partielles. *Note Technique 33 IRSN.*, 2004.
- [Ping 92] PING X. et BEAUDOIN J.J. Mechanism of sulphate expansion. I thermodynamic principle of crystallization pressure. *Cement and Concrete Research*, 1992, pp Vol 22 : 631 – 640.
- [Planel 02] PLANEL D. *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des Bétons.* Thèse de Doctorat Université de Marne la Vallée, 2002.
- [Planel 06] PLANEL D., SERCOMBE J., LE BESCOP P., ADENOT F. et TORRENTI J.-M. Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack : kinetics and size effect. *Cement and Concrete Research*, 2006, pp 36 : 137 – 143.
- [Powers 47] POWERS T.C. et BROWNYARD T.L. Studies of physical properties of hardened portland cement paste. *Research Laboratories of the Portland Cement Association*, 1947, pp 43 (9) : 101 – 132.
- [Poyet 03] POYET S. *Etude de la dégradation des ouvrages en béton atteints par la réaction alcali-silice : approche expérimentale et modélisation numérique multi-échelles des dégradations dans un environnement hydro-chemo-mécanique variable.* Thèse de Doctorat Université de Marne-la-Vallée, 2003.
- [Poyet 07] POYET S., SELIER A., CAPRA B., FORAY G., TORRENTI J.-M., COGNON E. et BOURDAROT E. Chemical modelling of Alkali Silica reaction : Influence of the reactive aggregate size distribution. *Materials and Structures*, 2007, pp 40 : 229 – 239.
- [Rajyaguru 18] RAJYAGURU A. *Impact of saline plume on containment properties of natural porous materials in geological disposal context : An experimental and REV simulation approach to go beyond Archie's law.* Thèse de Doctorat Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2018.
- [Rangaraju 10] RANGARAJU P.R., OLEK J. et DIAMOND S. An investigation into the influence of inter-aggregate spacing and the extend of the itz in properties

- of portland cement concretes. *Cement and Concrete Research*, 2010, pp 40 : 1601–1608.
- [Raous 99] RAOUS M., CANGÉMI L. et COCU M. A consistent model coupling adhesion, friction and unilateral contact. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1999, pp 177 : 383 – 399.
- [Rorato 16] RORATO R., DONZE F.V., POURPAK H. et ONAISI A. Discrete element modeling of the role of in-situ stress on the interections between hydraulic and natural fractures. *New Frontiers in Oil and Gas Exploration*, 2016, pp 113 : 1 – 36.
- [Roubin 14] ROUBIN E., AL SCHAMAA M., COLLIAT J.-B., PAVOINE A., DIVET L., TORRENTI J.-M. et NAHAS G. A nonlinear meso-macro approach to modelling delayed ettringite formation and concrete degradation. *Materials and Structures.*, 2014, pp 47 : 1911–1920.
- [Royer 02] ROYER P., AURIAULT J.-L., LEWANDOWSKA J. et SERRES C. Continuum modelling of contaminant transport in fractured porous media. *Transport in Porous Media*, 2002, pp 49 : 333 – 359.
- [Sabit 14] SABIT S. *Les méthodes numériques de transport réactif*. Thèse de Doctorat Université de Rennes, 2014.
- [Sahmaran 07] SAHMARAN M., ERDEM T.K. et YAMAN I.O. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wettingdrying and heatingcooling environments. *Construction and Building Materials*, 2007, pp 21 : 1771 – 1778.
- [Salgues 13] SALGUES M. *Modélisation des effets structuraux des réactions sulfatiques internes : Application aux barrages en béton*. Thèse de Doctorat Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2013.
- [Salgues 14] SALGUES M., SELLIER A., MULTON S., BOURDAROT E. et GRIMAL E. DEF modelling based on thermodynamic equilibria and ionic transfers for structural analysis. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2014, pp 18 (4) : 377 – 402.
- [Samson 99] SAMSON E. et MARCHAND J. Numerical solution of the extended nersnt-planck model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, pp 215 : 1 – 8.
- [Samson 07] SAMSON E. et MARCHAND J. Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials. *Computers and Structures*, 2007, pp 85 : 1740 – 1756.
- [Sanahuja 13] SANAHUJA J. Effective behaviour of ageing linear viscoelastic composite : Homogenization approach. *International Journal of Solids and Structures*, 2013, pp 50 : 2846 – 2856.
- [Santhanam 02] SANTHANAM M., COHEN M.D. et OLEK J. Mechanism of sulfate attack : a fresh look : part 1 : summary of experimental results. *Cement and Concrete Research*, 2002, pp Vol 32 : 915 – 921.

- [Savija 13] SAVIJA B., PACHECO J. et SCHLANGEN E. Lattice modeling of chloride diffusion in sound and cracked concrete. *Cement & Concrete Composites*, 2013, pp 42 : 30 – 40.
- [Segura 04] SEGURA J.M. et CAROL I. On zero-thickness interface elements for diffusion problems. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, 2004, pp 28 : 947 – 962.
- [Segura 08] SEGURA J.M. et CAROL I. Coupled hm analysis using zero-thickness interface elements with double nodes. part I : Theoretical model. *International journal for numerical and analytical methods in geomechanics*, 2008, pp 32 : 2083 – 2101.
- [Seigneur 16a] SEIGNEUR N. *A coupled experimental, numerical and statistical homogenization approach towards an accurate feedback relationship between porosity and diffusive properties of model cementitious materials in the field of reactive transport modelling*. Thèse de Doctorat Ecole Polytechnique de Bruxelles, 2016.
- [Seigneur 16b] SEIGNEUR N., L'HÔPITAL E., DAUZÈRES A., SAMMALJAVI J., VOUTILAINEN M., LABEAU P.E, DUBUS A. et DETILLEUX V. Porodif project - part 2/2 - transport properties evolution of cement model system under degradation - incorporation of a pore-scale approach into a reactive transport modelling. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2016, pp Preprint submitted.
- [Seigneur 18] SEIGNEUR N., LAGNEAU V., CORVISIER J. et DAUZÈRES A. Recoupling flow and chemistry in variably saturated reactive transport modelling an algorithm to accurately couple the feedback of chemistry on water consumption, variable porosity and flow. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2018, pp 122 : 355 – 366.
- [Sellier 12] SELLIER A., BUFFO-LACARRIERE L., MULTON S. et BOURBON X. Nonlinear basic creep and drying creep modelling. *Numerical Modeling Strategies for Sustainable Concrete Structures*, 2012.
- [Sellier 18] SELLIER A. et MULTON S. Chemical modelling of delayed ettringite formation for assessment of affected concrete structures. *Cement and Concrete Research*, 2018, pp 108 : 72 – 86.
- [Signes-Frehel 96] SIGNES-FREHEL M., MAES P. et HAEHNEL C. Etude des phases d'un clinker par diffractometrie des rayons x : vers la quantification. *Journal De Physique IV*, 1996, pp 4 : 135 – 142.
- [Sneddon 45] SNEDDON I. N. The distribution of stress in the neighbourhood of a crack in an elastic solid. *The Royal Society*, 1945, pp 229 – 258.
- [Snozzi 12] SNOZZI L., GATUINGT F. et MOLINARI J.F. A meso-mechanical model for concrete under dynamic tensile and compressive loading. *International Journal of Fracture*, 2012, pp 178 : 179 – 194.
- [Socié 18] SOCIÉ A., DUBOIS F., MONERIE Y. et PERALES F. Modélisation chimiomécanique de la fissuration de matériaux cimentaires :

- vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires. *Colloque national MECAMAT Aussois "Matériaux Numériques"*, 2018.
- [Socié 19] SOCIÉ A., PERALES F., DUBOIS F. et MONERIE Y. Chemo-poro-mechanical modeling of cementitious materials (diffusion-precipitation-cracking). *Sustainable materials, systems and structures, RILEM Conference*, 2019.
- [Soive 16] SOIVE A., ROZIERE E. et LOUKILI A. Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling. *Construction and Building Materials*, 2016, pp 112 : 267 – 275.
- [Stainier 03] STAINIER L., DUBOIS F. et PEYROUX R. MatLib, une bibliothèque portable de modèles constitutifs pour la mécanique non-linéaire des solides : concepts et implémentation. *6ème Colloque National en Calcul des Structures.*, 2003.
- [Stora 07] STORA E. *Multiscale modelling and simulations of the chemo-mechanical behavior of degraded cementbased materials*. Thèse de Doctorat Université ParisEst, 2007.
- [Stora 09] STORA E., BARY B., HE Q.-C., DEVILLE E. et MONTARNAL P. Modelling and simulations of the chemo-mechanical behaviour of leached cement-based materials leaching process and induced loss of stiffness. *Cement And Concrete Research*, 2009, pp 39 : 763 – 772.
- [Stutzman 14] STUTZMAN P., HECKERT A., TEBBE A. et LEIGH S. Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements. *Cement and Concret Research*, 2014, pp 61–62 : 40 – 48.
- [Sugiyama 07] SUGIYAMA T., RITTHICHAUY W. et TSUJI Y. Experimental investigation and numerical modeling of chloride penetration and calcium dissolution in saturated concrete. *Cement and Concrete Research*, 2007, pp Vol 38 No1 : 49–67.
- [Taylor 89] TAYLOR H. Modification of the bogue calculation. *Advances in Cement Research*, 1989, pp Vol 2 No6 : 73 – 77.
- [Taylor 97] TAYLOR H.F.W. *Cement chemistry*. Academic press, 1997.
- [Taylor 01] TAYLOR H.F.W., FAMY C. et SCRIVENER K.L. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research.*, 2001, pp 31 : 683 – 693.
- [Tennis 94] TENNIS P.D et JENNING H.M. Model for the developing microstructure in portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, pp Vol 77, No12 : 3161 – 3172.
- [Tennis 00] TENNIS P.D et JENNING H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2000, pp 30 : 855 – 863.
- [Thiebaut 18] THIEBAUT Y., MULTON S., SELIER A., LACARRIÈRE L., BOUTILLON L., BELILI D., LINGER L., CUSSIGH F. et HADJI S. Effects of stress on concrete expansion due to delayed ettringite formation. *Construction and Building Materials*, 2018, pp 183 : 626 – 641.

- [Thiery 07] THIERY M., BAROGHEL-BOUNY V., BOURNETON N., VILLAIN G. et STÉFANI C. Modélisation du séchage des bétons analyse des différents modes de transfert hydrique. *Revue européenne de génie civil*, 2007, pp 11 : 541 – 577.
- [Tixier 03] TIXIER R. et MOBASHER B. Modeling of Damage in Cement-Based Materials Subjected to External Sulfate Attack, I :Formulation. II : Comparison with experiments. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, pp 15 : 305 – 322.
- [Tognevi 12] TOGNEVI A. *Modélisation multi-échelle et simulation du comportement thermo-hydro-mécanique du béton avec représentation explicite de la fissuration*. Thèse de Doctorat École Normale Supérieure de Cachan, 2012.
- [Torrenti 05] TORRENTI J.-M. et BENBOUDJEMA F. Mechanical threshold of cementitious materials at early age. *Materials and Structures*, 2005, pp 38 : 299 – 304.
- [Tran 18] TRAN V.Q., SOIVE A., BONNET S. et KHELIDJ A. A numerical model including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation in order to explain cation type effect on chloride binding capability of concrete. *Construction and Building Materials.*, 2018, pp 191 : 608–618.
- [Ulm 02] ULM F.-J., PETERSON M. et LEMARCHANT E. Is ASR-expansion caused by chemoporoplastic dilatation? *Concrete Science and Engineering*, 2002, pp Vol 4 : 47 – 55.
- [Ulm 04] ULM J.-F., CONSTANTINIDES G. et HEUKAMP F.H. Is concrete a poromechanics material? - A multiscale investigation of poroelastic properties. *Materials and Structures/Concrete Science and Engineering.*, 2004, pp 37 :43 – 58.
- [Van Der Lee 03] VAN DER LEE J., DE WINDT L., LAGNEAU V. et GOBLE P. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences*, 2003, pp 29 : 265–275.
- [Van der Lee 09] V. D LEE J. *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [Venkovic 13] VENKOVIC N., SORELLI L., SUDRET B., YALAMAS T. et GAGNÉ R. Uncertainty propagation of a multiscale poromechanics-hydration model for poroelastic properties of cement paste at early-age. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 2013, pp 32 : 5–20.
- [Wang 15] WANG X.F., YANG J Z.J., JIVKOV A.P. et ZHANG CH. Monte carlo simulations of mesoscale fracture modelling of concrete with random aggregates and pores. *Construction and Building Materials*, 2015, pp 75 : 35 – 45.
- [Wang 17] WANG K. et SUN W. A unified variational eigen-erosion framework for interacting brittlefractures and compaction bands in fluid-infiltrating porous media. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2017, pp 318 : 1 – 32.

- [Whittaker 15] WHITTAKER M. et BLACK L. Current knowledge of external sulfate attack. *Advances in Cement Research*, 2015, pp ISSN 951 – 7197.
- [Xi 97] XI Y. et JENNING H.M. Shrinkage of cement paste and concrete modelled by a multiscale effective homogeneous theory. *Materials and Structures*, 1997, pp 30 : 329 – 339.
- [Yamada 17] YAMADA K., KAWABATA Y., OGAWA S., HAGA K. et SAGAWA Y. Importance of alkali-wrapping for cpt. *Sweeling Concrete in Dams and Hydraulic Structures*, 2017.
- [Yu 13] YU C., SUN W. et SCRIVENER K. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solution. *Cement and Concrete Research*, 2013, pp 43 : 105 – 111.
- [Zhou 01] ZHOU Q. et GLASSER F.P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 celcius degree . *Cement and Concrete Research.*, 2001, pp 31 : 1333 – 1339.

Titre : Modélisation chimio-mécanique de la fissuration de matériaux cimentaires : vieillissement et tenue des enceintes de confinement des centrales nucléaires

Résumé : L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) s'intéresse à l'étude des réactions de gonflement interne, dont les Réactions Sulfatiques, et à leur impact sur l'évolution des propriétés du matériau cimentaire. Les Réactions Sulfatiques sont caractérisées par la précipitation de l'ettringite, dans les pores du matériau durci entraînant des gonflements locaux et une fissuration par déformations différentielles. Les fissures créées constituent alors le lieu privilégié de la précipitation d'ettringite et accélèrent le transport des espèces chimiques au sein du milieu poreux. La modification locale des phénomènes de transport induit une accélération de la dégradation du matériau. Ce travail de thèse modélise à l'échelle mésoscopique d'une collection de granulats, le gonflement du béton par les Réactions Sulfatiques et la cinétique de dégradation. Un modèle chimio-mécanique basé sur une description du transport réactif (diffusion d'espèces et réactions chimiques) et mécanique (Modèle de Zones Cohésives) dans un milieu poreux fissuré est proposé et résolu à l'aide d'un couplage étagé générique. Les paramètres chimiques et mécaniques initiaux sont estimés par un calcul d'hydratation et d'homogénéisation analytique. La modélisation chimio-mécanique tridimensionnelle est validée de façon modulaire et appliquée aux Réactions Sulfatiques Externe et Interne. Les effets de la composition du béton et des conditions environnementales chimiques sur la cinétique d'expansion et le faciès de rupture sont étudiés. Les applications mettent en évidence l'influence des granulats et des fissures dans la répartition spatiale inhomogène des zones de précipitation de l'ettringite et les contraintes de gonflement associées.

Mots clé : Réactions Sulfatiques – Poromécanique – Transport Réactif – Micromécanique – Béton – Modèles de Zone Cohésives Frottantes

Title : Chemical-Mechanical modeling of cracking of cementitious materials : ageing and resistance of the containment building of nuclear power plant

Abstract : The French "Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire" (IRSN) conducts researches on the impact of internal swellings reactions on concrete, such as Sulfate Reactions. Such reactions are characterized by the precipitation of ettringite which induces swellings and cracks by differential strain. These cracks are preferential location for ions diffusion and further ettringite precipitations. The aim of the study is to model the degradation of a mature material by ettringite pressure at the aggregate scale. A chemo-mechanical model based on a coupling between reactive transport (species diffusion and chemical reactions) and mechanics in cracked porous medium is developed and is solved with a generic staggered approach. The initial microstructure and poro-mechanical and diffusion parameters are estimated by hydration computing and analytical homogenization. The coupled chemo-mechanical model is validated and then applied to Sulfate External and Internal Attack. The impact of the concrete composition and the chemical environments on the swelling kinetics and crack path is taken into account. Furthermore, our simulations highlight the influences of inclusions and cracks on the inhomogeneous spatial distribution of precipitation areas of ettringite and associated swelling stress.

Key words : Sulfate Attack – Poromechanics – Reactive Transport – Micromechanics – Frictional Cohesive Zone Model